

SÉRIE A, N° 601

N° D'ORDRE :
1333.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. D. GAUTHIER,

Chef des Travaux de Chimie à la Faculté des Sciences
de Clermont-Ferrand.

1^{re} THÈSE. — SYNTHÈSES DE DÉRIVÉS DES ÉTHERS-OXYDES MONO-
HALOGÉNÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 février 1909, devant la Commission d'Examen.

MM. G. LIPPMANN, *Président,*
HALLER, *Examinateurs.*
BOUVEAULT, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1909

ÉRIE A, N° 601

N° D'ORDRE :

1333.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

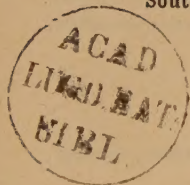
M. D. GAUTHIER,

Chef des Travaux de Chimie à la Faculté des Sciences
de Clermont-Ferrand.

1^{re} THÈSE. — SYNTHÈSES DE DÉRIVÉS DES ÉTHERS-OXYDES MONO-
HALOGÉNÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 février 1909, devant la Commission d'Examen.



MM. G. LIPPMANN, *Président.*

HALLER, }
BOUVEAULT, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1909

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur..	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
Professeurs.....	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	P. JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique.
	CAULLERY.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Professeurs adjoints....	MATRUHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	BOUVEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	PRUVOT.....	Anatomie comparée.
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR HALLER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

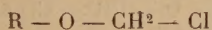
Hommage de très respectueuse gratitude.

PREMIÈRE THÈSE.

SYNTHÈSES DE DÉRIVÉS DES ÉTHERS-OXYDES MONOHALOGÉNÉS.

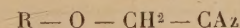
INTRODUCTION.

Les éthers-oxydes monochlorés de la forme



peuvent s'obtenir aisément par la méthode de M. L. Henry ⁽¹⁾ qui consiste à faire réagir l'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange d'alcool ROH et de formaldéhyde en solution aqueuse.

Il était permis de supposer *a priori* qu'en traitant ces composés par du cyanure de potassium, on arriverait à substituer au chlore le groupement CAz et qu'on aurait ainsi de nouveaux composés



possédant à la fois la fonction éther-oxyde et la fonction

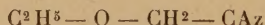
(¹) L. HENRY, *Bull. Acad. Roy. de Belgique*, 3^e série, t. XXV, p. 439.

nitrile, composés qu'on peut envisager comme étant des nitriles éthers-oxydes du glycol.

Cependant cette supposition, soumise au contrôle de l'expérience dans les conditions que nous indiquerons par la suite, ne s'est pas trouvée justifiée.

Par contre, nous avons reconnu qu'en substituant au cyanure de potassium le cyanure mercurique ou le cyanure cuivreux, et ce dernier de préférence pour les raisons que nous ferons connaître, on arrivait facilement, par une réaction très énergique, au résultat cherché et cela avec de très bons rendements.

De la sorte nous avons obtenu toute une série de corps dont un seul était connu jusqu'alors ⁽¹⁾, savoir le composé

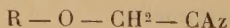


préparé pour la première fois par M. L. Henry ⁽²⁾ d'une façon toute différente. Le procédé de M. Henry, qu'ont appliqué également MM. Norton et Tcherniak ⁽³⁾, consiste à déshydrater l'amide correspondante



à l'aide d'anhydride phosphorique sous l'action de la chaleur. L'amide elle-même provient de l'action de l'ammoniac sur l'éther éthylglycolique et ce dernier enfin se forme quand on fait réagir l'éther monochloracétique sur l'éthylate de sodium en solution alcoolique.

Mettant ensuite à profit quelques propriétés connues de la fonction nitrile nous avons pu transformer les composés



⁽¹⁾ Les premiers résultats de ce travail ont fait l'objet d'une Communication à l'Académie des Sciences, à la date du 26 novembre 1906. Les *Comptes rendus* de la même séance contiennent une Note de M. Sommelet, relative au même sujet.

⁽²⁾ L. HENRY, *Bull. Acad. Roy. de Belgique*, 2^e série, t. XXXV, n^o 3.

⁽³⁾ NORTON et TCHERNIAK, *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 108.

en leurs dérivés les plus immédiats, tels

$R - O - CH^2 - COAzH^2$ (éthers-oxydes de la glycolamide),

$R - O - CH^2 - COOH$ (éthers-oxydes de l'acide glycolique),

$R - O - CH^2 - COOR'$ (éthers-sels des précédents acides),

produits dont quelques-uns seulement avaient été décrits. Ce nouveau mode de formation constitue d'ailleurs, comme nous le verrons, un procédé de préparation vraiment pratique et avantageux.

Mais la réaction qui donne naissance aux composés

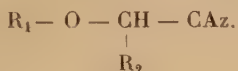


n'est qu'un cas particulier d'une réaction plus générale; réaction de Wurtz et Frapolli ⁽¹⁾ qui s'exerce entre une aldéhyde quelconque, un alcool et le gaz chlorhydrique en produisant un éther-oxyde chloré de la forme

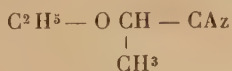


Aussi avons-nous songé à généraliser la transformation précédemment opérée de l'éther-oxyde halogéné en oxynitrile par l'intermédiaire du cyanure cuivreux.

Nous avons constaté qu'on pouvait encore de la sorte remplacer Cl par CAz et obtenir une série d'oxynitriles α -substitués



Jusqu'à ce jour, un seul représentant de cette nouvelle série de corps a été signalé; c'est l'éther cyané



(1) WURTZ et FRAPOLLI, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LVI, p. 144.

que M. Colson ⁽¹⁾ a obtenu, entre autres produits, en laissant exposé à la lumière solaire, pendant 6 mois, un mélange d'éther ordinaire et de chlorure de cyanogène contenu dans des matras scellés.

Comme les précédents, ces oxynitriles substitués permettent de passer facilement aux amides, acides ou éthers-sels correspondants.

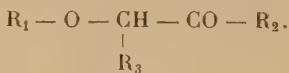
Parmi les transformations auxquelles peut se prêter la fonction nitrile, celle qui la change en fonction cétonique et qui résulte, ainsi que l'a démontré M. Blaise ⁽²⁾, de l'action successive d'un organomagnésien et de l'eau, se présente ici comme une des plus intéressantes. MM. Béhal et Sommelet ⁽³⁾ l'ont d'ailleurs utilisée pour effectuer la synthèse des éthoxycétone de la forme



à l'aide de l'oxynitrile particulier



Nous compléterons leurs résultats en faisant connaître les oxycétone que nous avons fait dériver, par le même procédé, soit d'autres oxynitriles normaux; soit, plus spécialement, des oxynitriles α -substitués. La littérature chimique ne mentionne, en effet, aucune oxycétone du type



Poursuivant l'étude des oxynitriles nous avons enfin cherché à les condenser avec les cétones méthylées en présence du sodium. Etant donné, en effet, qu'un nitrile

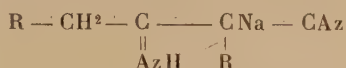


(¹) COLSON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XII, p. 237.

(²) BLAISE, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 38.

(³) BEHAL et SOMMELET, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 91.

peut se condenser sous l'influence d'un métal alcalin, le sodium par exemple, pour donner

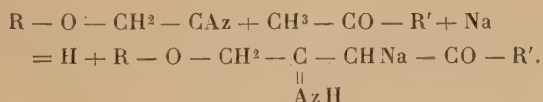


comme cela résulte des travaux de MM. Hanriot et Bouveault ⁽¹⁾ et de von Meyer ⁽²⁾; et qu'une cétone méthylée se condense également avec facilité, dans de pareilles conditions, avec des corps ayant une fonction différente, tels les éthers-sels, pour engendrer les composés sodiques

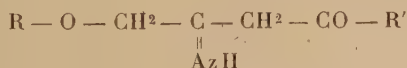


des β-dicétones [réaction de Claisen ⁽³⁾] nous pouvions nous demander si nitrile et cétone, sous l'influence du sodium, n'accolleraient pas leurs molécules d'une façon analogue.

L'essai entrepris avec les oxynitriles nous a montré que cette condensation était possible. Entre les corps mis en présence se produit une réaction qui peut être traduite par la formule



Le dérivé sodé ainsi formé, mis au contact de l'eau, donne immédiatement de la soude et se transforme en



corps à la fois imine et cétone qu'on peut rapprocher du

⁽¹⁾ HANRIOT et BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série t. I, p. 171.
— BOUVEAULT, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1890.

⁽²⁾ VON MEYER, *Journ. für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 296.

⁽³⁾ CLAISEN, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. I, p. 496.

composé obtenu par A. et Ch. Combes ⁽¹⁾ en soumettant à l'action de la chaleur le produit qui résulte du traitement direct de l'acétylacétone par le gaz ammoniac.

M. Haller ⁽²⁾ ayant montré dans un Mémoire d'ensemble que les divers composés renfermant un groupement CH^2 , compris entre deux radicaux électronégatifs, possédaient une sorte de caractère acide, l'hydrogène de CH^2 pouvant céder la place à un métal, il était à prévoir que les imines-cétones dont nous avons ainsi établi la synthèse et qui contiennent justement dans leur molécule un groupement CH^2 compris entre les deux radicaux électronégatifs

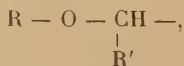


auraient ce même caractère. De fait ces corps engendrent facilement des sels et, en particulier, des sels de cuivre que nous avons plus spécialement étudiés.

Frappé par l'aptitude réactionnelle que manifestent les éthers halogénés à l'égard du cyanure cuivreux, nous avons cherché à utiliser une fois de plus ces mêmes corps pour introduire le groupement



ou ce groupement substitué



dans les molécules d'autres corps possédant des combinaisons métalliques. Parmi ceux-ci nous avons songé à l'acétylène.

L'acétylène pouvant former avec le sodium deux composés distincts



⁽¹⁾ A. et Ch. COMBES, *Bull. Soc. chim.*, t. XLIX, p. 577.

⁽²⁾ HALLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XVI, p. 406.

l'idée nous était venue, tout d'abord, de faire porter successivement l'action des éthers-oxydes halogénés sur ces deux acétylures.

En opérant avec l'acétylure monosodique, préparé par le procédé de M. Matignon ⁽¹⁾, nous avions l'espoir d'aboutir d'une façon simple aux éthers propargyliques $R-O-CH^2-C\equiv CH$. Malheureusement les essais diversement modifiés que nous avons effectués ne nous ont pas donné de bons résultats. Ou bien la réaction entre les deux corps est d'une violence telle qu'on ne peut pas la modérer, elle est presque explosive; ou bien elle ne se produit pas du tout quand on cherche à l'atténuer en diluant l'éther halogéné dans un liquide neutre.

Aussi n'avons-nous pas continué des essais analogues avec l'acétylure neutre et pour chercher à obtenir des dérivés bisubstitués de l'acétylène nous nous sommes tout de suite adressé à son organomagnésien, persuadé, par avance, que l'emploi de ce dernier serait de beaucoup préférable.

Dans un récent travail Jotsitch ⁽²⁾ a montré, en effet, que l'acétylène agissant sur un organomagnésien ordinaire déplace le carbure saturé correspondant pour engendrer lui-même un véritable organomagnésien



D'autre part, M. Hamonet ⁽³⁾ a montré que les éthers-oxydes halogénés



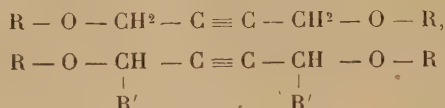
réagissent très bien sur les organomagnésiens pour engendrer des éthers-oxydes. C'est pourquoi il y avait tout lieu de croire, *a priori*, qu'une action analogue se

⁽¹⁾ MATIGNON, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIX, p. 112.

⁽²⁾ JOTSITCH, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, t. XXXIV, p. 239.

⁽³⁾ HAMONET, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 813 et 975.

produirait encore avec le dérivé magnésien de l'acétylène, permettant ainsi d'effectuer la synthèse de nouveaux composés



éthers-oxydes de glycols acétyléniques. Nous verrons que l'expérience a pleinement justifié ces prévisions.

L'attrait que nous offrait l'étude de ces éthers-oxydes acétyléniques et particulièrement des éthers normaux, se trouvait encore accru par la perspective de pouvoir les transformer par hydrogénation en éthers-oxydes du glycol tétraméthylénique



Jusqu'à présent la série tétraméthylénique est restée difficile à atteindre. Les ingénieuses méthodes de M. Hamonet⁽¹⁾ pour préparer la diméthylène ou la diaméthylène tétraméthyléniques exigent encore, ainsi que ce chimiste le reconnaît lui-même, des opérations nombreuses et parfois délicates. Il était donc particulièrement intéressant de s'assurer si notre idée était réalisable et permettrait d'instituer une méthode de préparation des éthers-oxydes tétraméthyléniques beaucoup plus simple que celles employées jusqu'à ce jour.

Dans une première tentative nous avons cherché à effectuer l'hydrogénation par l'action du sodium sur l'alcool absolu. On sait, en effet, qu'en utilisant cette action MM. Moureu et Delange⁽²⁾ ont pu transformer des acides acétyléniques en acides saturés et que MM. Bouveault et

(¹) HAMONET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXIII, p. 513.

(²) MOUREU et DELANGE, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIX, p. 663.

Blanc (1) ont trouvé le moyen commode de réduire à l'état d'alcools les acides pris sous forme d'éthers.

Le résultat de nos expériences n'a pas été celui que nous attendions ; toutefois les corps employés ont exercé sur les composés acétyléniques étudiés une action très nette sur laquelle nous aurons à revenir.

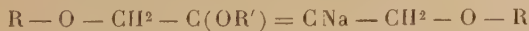
Nous avons eu recours alors à la méthode d'hydrogénation directe en présence de nickel réduit de MM. Sabatier et Senderens (2). Plus heureux dans ce choix, étant donné notre but, nous avons pu réaliser la fixation d'hydrogène sur les éthers-oxydes des glycols acétyléniques et arriver, suivant notre intention, à effectuer d'une façon relativement simple, la synthèse des éthers-oxydes du glycol tétraméthylénique.

Enfin l'action exercée sur les éthers-oxydes acétyléniques par les alcools et le sodium, et à laquelle nous avons fait allusion précédemment, revient à celle des alcoolates préalablement formés. Elle nous a permis d'obtenir des composés éthyléniques oxyalcoylés rappelant ceux que M. Moureu (3) a trouvés en traitant par le méthylate ou l'éthylate de sodium les éthers-sels des acides acétyléniques ainsi que quelques carbures acétyléniques à fonction simple.

Sous l'influence de la chaleur un alcoolate



fixe directement les éléments de sa molécule sur un éther-oxyde acétylénique, à l'endroit de la triple liaison, pour engendrer un dérivé à liaison double

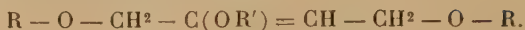


(1) BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXI, p. 666, 672, 748, 1206.

(2) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. IV.

(3) MOUREU, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 493, 526.

que l'eau transforme ensuite en



Les éthers-oxydes acétyléniques substitués se prêtent eux-mêmes à une telle transformation.

Ces nouveaux dérivés éthyléniques sont très faciles à hydroliser par les acides étendus. Ils donnent ainsi des cétones dont nous avons à peine ébauché l'étude, nous réservant de la continuer ultérieurement.

En définitive, et pour faciliter l'exposé de notre travail, nous le diviserons de la façon suivante :

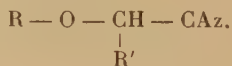
PREMIÈRE PARTIE. — *Transformation des éthers-oxydes monohalogénés en oxynitriles. — Dérivés de ces oxynitriles.*

A. Oxynitriles normaux



et dérivés immédiats (amides, acides, éthers).

B. Oxynitriles α -substitués



C. Transformation des oxynitriles en oxycétones.

D. Action des cétones méthylées sur les oxynitriles en présence du sodium.

DEUXIÈME PARTIE. — *Transformation des éthers-oxydes monohalogénés en éthers-oxydes de glycols acétyléniques. — Dérivés de ces derniers.*

A. Éthers-oxydes de glycols acétyléniques.

B. Hydrogénation de ces éthers-oxydes en présence du nickel réduit.

C. Action des alcoolates de sodium sur ces mêmes éthers-oxydes.

Au cours de ce travail nous avons été guidé par les conseils que M. le professeur Haller, Membre de l'Institut, nous a donnés avec la plus grande bienveillance. Nous prions ce maître éminent de vouloir bien agréer ici l'expression de notre profonde et très respectueuse gratitude.

Nous nous faisons aussi un agréable devoir de dire toute notre reconnaissance à M. Chavastelon et à M. Thomas, professeurs à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, qui nous ont sans cesse témoigné un intérêt très affectueux et qui ont toujours mis à notre disposition, dans la plus large mesure, toutes les ressources de leurs laboratoires.

PREMIÈRE PARTIE.

TRANSFORMATION DES ÉTHERS-OXYDES MONOHALOGÉNÉS EN OXYNITRILES. DÉRIVÉS DE CES OXYNITRILES.

A. — Oxynitriles normaux



Lorsqu'on ajoute du cyanure de potassium sec à un éther-oxyde monochloré



il ne se fait à froid aucune réaction. Un tel mélange étant placé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et chauffé à la température du bain-marie pendant 8 heures ne donne lieu, non plus, à aucune transformation.

Nous ferons remarquer ici qu'un pareil essai ne saurait être tenté en présence d'eau ou d'alcool, ainsi qu'on le fait très souvent dans l'emploi du cyanure de potassium comme agent de transformation en corps à fonction nitrile. En effet, l'eau ainsi que l'alcool décomposent très

rapidement les éthers-oxydes monochlorés en provoquant la réaction inverse de celle qui leur a donné naissance.

Action du cyanure mercurique. — Il en est tout autrement quand au cyanure de potassium on substitue le cyanure mercurique. Celui-ci étant réduit en poudre et desséché, si l'on y ajoute un éther-oxyde monochloré une réaction très vive se manifeste presque aussitôt; elle est même immédiate avec les termes inférieurs et elle devient si énergique qu'on est obligé de la modérer en refroidissant, avec de l'eau, le ballon dans lequel on la produit. Ce ballon, d'ailleurs, doit être muni d'un réfrigérant à reflux. Une fois la réaction calmée, on peut chercher à la parfaire en chauffant au bain-marie.

Renversant ensuite le réfrigérant et chauffant jusqu'à sec, au bain d'huile, il distille le nitrile correspondant au dérivé halogéné employé. Dans le ballon il reste du chlorure mercurique. Le nitrile est repris et purifié par distillation fractionnée, car il est accompagné d'une petite quantité d'éther chloré ayant échappé à la transformation.

Mais, avant même de songer à utiliser réellement le cyanure de mercure pour la préparation des composés que nous avons en vue, nous étions conduit, étant donnée l'analogie fréquente des composés du mercure avec ceux du cuivre, à essayer de produire pareille réaction à l'aide du cyanure de cuivre.

Action du cyanure cuivreux. — Le cyanure cuivrique ou les combinaisons qu'il forme avec d'autres cyanures n'existant pas à l'état sec, nous avons opéré avec le cyanure cuivreux.

Ce cyanure cuivreux, qui nous a toujours servi par la suite, a été préparé par la méthode de Jacquemin ⁽¹⁾ : « 2 parties de sulfate de cuivre étant dissoutes dans 4 parties d'eau on ajoute, par portions, une solution con-

(1) JACQUEMIN, *Bull. Soc. chim.*; t. XLIII, p. 556.

centrée de 1 partie de cyanure de potassium ». Il se produit une vive réaction avec élévation de température et dégagement de cyanogène tandis que du cyanure cuivreux précipite. Une fois que tout le cyanure de potassium est introduit nous chauffons pendant quelques instants à la température de l'ébullition, puis nous laissons refroidir complètement. Nous filtrons et lavons le précipité de cyanure cuivreux que nous séchons ensuite soigneusement dans une étuve à la température de 120°.

Si, sur ce cyanure cuivreux bien sec, on fait réagir un éther-oxyde monochloré, on constate qu'il ne tarde pas à se déclarer, comme avec le cyanure mercurique, une réaction excessivement énergique qu'on est encore obligé de modérer, pour les termes inférieurs, par refroidissement. Pour compléter l'action entre les deux corps, il est bon de chauffer ensuite pendant quelques heures au bain-marie, ou mieux au bain d'huile. Finalement, on distille en chauffant jusqu'à sec et l'on obtient comme produit liquide le nitrile correspondant à l'éther chloré, mélangé d'une petite quantité de ce dernier, tandis que du chlorure cuivreux reste dans le ballon distillatoire.

En aucun cas nous n'avons observé la production simultanée de carbylamines.

La substitution de CAz à Cl se produisant donc aussi bien avec le cyanure cuivreux qu'avec le cyanure mercurique nous devons, pour plusieurs raisons, donner la préférence au premier.

1° Au point de vue économique, double avantage : à poids égal, le cyanure cuivreux est moins coûteux à obtenir que le cyanure mercurique.

En outre, si les deux molécules



fournissent la même quantité de CAz, il est à remarquer que la première, tout en contenant 2^{at} de cuivre, est en-

core plus légère que la seconde ne renfermant qu'un seul atome de mercure, puisque

$$2 \text{ Cu} = 126$$

reste encore inférieur à

$$\text{Hg} = 200.$$

Autrement dit, à poids égal, le cyanure cuivreux fournira plus de CAz que le cyanure mercurique.

2° Le cyanure cuivreux est plus facile à obtenir bien sec que le cyanure mercurique qui éprouve toujours une décomposition partielle sous l'action de la chaleur.

3° Le chlorure cuivreux résultant de la réaction n'est pas volatil comme le chlorure mercurique et, par conséquent, n'accompagne pas, comme le fait en partie ce dernier, le nitrile obtenu au cours de la distillation.

4° Le chlorure mercurique, jouant dans bien des cas le rôle d'agent de condensation, peut vraisemblablement exercer encore ici ce rôle et donner lieu, par suite, à des réactions secondaires s'exerçant entre une certaine partie des produits qu'on se propose d'obtenir et ceux qui servent à les former.

1. — NITRILE ÉTHYLGLYCOLIQUE



Dans un ballon de 300^{cm}³ environ, nous introduisons 95^g de cyanure cuivreux, c'est-à-dire un poids du corps un peu supérieur au poids moléculaire (89^g), puis 94^g d'éther chloré



Nous adaptons aussitôt au ballon un bon réfrigérant ascendant. La réaction entre les deux corps se déclare sans tarder; un grand dégagement de chaleur se manifeste

et, comme l'ébullition qui en résulte tend à devenir très violente, nous modérons la réaction en refroidissant le ballon dans un bain d'eau. Une fois qu'elle est calmée, nous malaxons la bouillie formée, puis nous disposons le ballon, muni de son réfrigérant, dans un bain d'huile où nous le chauffons pendant 4 heures. Nous renversons alors le réfrigérant et distillons jusqu'à sec, en utilisant le bain d'huile, le contenu du ballon. Le liquide qui a passé, soumis à une nouvelle distillation, donne d'abord vers 80° une petite quantité d'éther chloré n'ayant pas réagi, puis le thermomètre monte rapidement au voisinage de 130° et, dans un intervalle très restreint, le produit cherché distille. Ainsi, dans une expérience où la pression était de 732^{mm} , le liquide a passé entre 128° et 135° ; nous en avons recueilli 64^{g} , quantité qui correspond à 75 pour 100 du rendement théorique.

Le produit bien rectifié bout à 131° – 132° sous 732^{mm} .

Analyse. — Matière 200, CO_2 414, H_2O 164; matière 183, Az 28^{cm^3} , 8 à 21° sous 723^{mm} .

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^4\text{H}^7\text{OAz}$.
C	56,45	56,47
H	9,11	8,23
Az	16,90	16,47

Réfraction moléculaire. — La mesure de l'indice de réfraction du liquide (1) et celle de sa densité faites l'une et l'autre à la température de 20° nous ont donné

$$n_{20} = 1,388,$$

$$d_{20}^4 = 0,9077.$$

Si l'on calcule la réfraction moléculaire correspondante,

(1) Cet indice, comme ceux des corps dont l'étude va suivre, se rapporte à la flamme jaune du sodium. Il a été déterminé à l'aide du réfractomètre de Féry.

d'après la formule de Lorentz et Lorenz,

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d},$$

on obtient

$$R_m = 22,096,$$

en théorie

$$R_m = 22,100.$$

Transformation en amide. — La transformation de ce nitrile en amide par la méthode de Radziszewski ⁽¹⁾, qui consiste à employer l'eau oxygénée, s'applique particulièrement bien, surtout si l'on opère, d'après les indications de Deinert ⁽²⁾, en présence du peroxyde de sodium.

A 10^g de nitrile nous avons ajouté 10^g d'eau oxygénée à 20^{vol}. Les deux liquides ne se mélangent d'abord pas. Nous introduisons ensuite, par petites portions, environ 2^g de peroxyde de sodium. L'addition de ce dernier chauffe progressivement la masse et au bout d'un instant une vive réaction se déclare; nous la modérons en refroidissant extérieurement avec de l'eau. Le mélange étant alors abandonné à lui-même pendant quelques heures laisse déposer un corps solide blanc, cristallisé, qu'il est facile de séparer du liquide restant. Ce dernier, d'ailleurs, épuisé par l'éther qu'on fait évaporer ultérieurement, fournit une nouvelle quantité de ce solide blanc.

Après avoir purifié le produit par une nouvelle cristallisation on peut constater qu'il fond nettement à 80°, ce qui caractérise bien l'amide



A partir de son point de fusion l'amide commence à se sublimer.

⁽¹⁾ RADZISZEWSKI, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 355.

⁽²⁾ DEINERT, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LII, p. 431.

La quantité d'amide cristallisée obtenue dans cette opération a été de 8^g, ce qui équivaut à un rendement d'environ 70 pour 100.

Action de HCl en solution aqueuse. — Pour transformer le nitrile en acide nous avons fait réagir dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux :

Nitrile éthylglycolique.....	20 ^g
Acide chlorhydrique pur à 32 pour 100....	30 ^g

Ici encore une réaction très vive se déclare spontanément; nous la modérons par refroidissement avec de l'eau. Du chlorure d'ammonium se dépose abondamment. Nous chauffons ensuite modérément pendant 1 heure environ pour parfaire la transformation. Au bout de ce temps nous séparons l'acide produit de la masse de chlorure d'ammonium en filtrant à la trompe.

Le liquide, soumis à la distillation, fournit entre 200° et 204°, sous la pression de 725^{mm}, un acide qui, rectifié à nouveau, bout à 202° sous cette même pression. Ce point d'ébullition est justement celui de l'acide



préparé pour la première fois par Heintz (1) en faisant réagir l'acide monochloracétique sur l'éthylate de sodium.

Nous avons obtenu 20^g de produit, ce qui correspond à un rendement de 80 pour 100.

Action de HCl en solution alcoolique : 1°. *Alcool éthylique.* — En traitant 30^g de nitrile par 40^g d'alcool éthylique à 95° saturé d'acide chlorhydrique, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, il y a aussi une réaction très vive dès le début. Pour la compléter autant que possible nous chauffons ensuite pendant 2 heures

(1) HEINTZ, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, 1860, p. 314.

au bain-marie. Nous séparons encoré, en filtrant à l'aide de la trompe, le liquide de la masse de chlorure d'ammonium formé.

Ce liquide, soumis à la distillation fractionnée, fournit tout d'abord vers 80° un peu d'alcool en excès, puis le thermomètre monte assez rapidement jusqu'à 149° , température à partir de laquelle il ne s'élève que très lentement jusqu'à 152° , la pression étant de 732^{mm} .

Nous obtenons ainsi 36^{g} de ce produit, ce qui porte le rendement à 78 pour 100 du rendement théorique. Le produit, bien rectifié, bout à 151° - 152° sous 733^{mm} . Cette température d'ébullition caractérise le composé déjà connu



2° *Alcool méthylique*. — Dans les mêmes conditions que précédemment nous avons obtenu le composé



ayant pour point d'ébullition 147° - 148° sous 734^{mm} et qui est également connu.

2. — NITRILE MÉTHYLGLYCOLIQUE



La préparation du nitrile méthylglycolique, conduite comme celle de son homologue éthylique, fournit ce corps avec un rendement moyen de 70 pour 100.

On a ainsi un liquide incolore, distillant à 118° - 119° sous la pression de 731^{mm} . Son odeur rappelle celle du composé en C^2H^5 . Comme celui-ci il est à peu près insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides, les solutions alcalines et les principaux solvants organiques.

Analyse. — Matière 216,5, CO^2 400, H^2O 149; matière 192, Az 35^{cm^3} ,5 à 24° sous 725^{mm} .

	Trouvé.	Calculé pour C^3H^5OAz .
C	50,38	50,70
H	7,64	7,04
Az	19,51	19,71

Réfraction moléculaire. — A la température de 28° :

$$n_{28} = 1,380,$$

$$d_{28}^{40} = 0,9373;$$

d'où

$$R_m = 17,547;$$

en théorie

$$R_m = 17,497.$$

Amide $CH^3 - O - CH^2 - COAzH^2$. — La transformation du nitrile en amide est facile à réaliser en procédant comme il a été dit déjà pour le composé analogue en C^2H^5 . Le produit obtenu, purifié par cristallisation, soit dans l'eau, soit dans l'éther, constitue un solide blanc, cristallisé, fondant à 92° .

Analyse. — Matière 207, CO_2 306,5, H^2O 154; matière 252,5, Az 35^{cm^3} à 19° sous 727^{mm} .

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^5O^2Az$.
C	40,38	40,44
H	8,26	7,86
Az	15,11	15,13

Action de HCl en solution aqueuse. — On obtient encore commodément l'acide méthylglycolique



caractérisé par son point d'ébullition 197° - 198° sous 733^{mm} .

Action de HCl en solution alcoolique. — Cette action s'exerçant dans les conditions indiquées déjà pour

l'homologue en C^2H^5 , transformé le nitrile en éther éthylique



bouillant à 130° - 131° sous la pression de 730^{mm} .

Les rendements dans la préparation de l'acide ou dans celle de l'éther sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans le cas des homologues déjà étudiés.

3. — NITRILE PROPYLGLYCOLIQUE



En partant de 45^g d'éther chloré nous avons obtenu par l'action du cyanure cuivreux 32^g de nitrile rectifié, ce qui correspond à un rendement de 78 pour 100. Cet oxynitrile distille à 147° - 148° sous 735^{mm} .

Analyse. — Matière 302, CO^2 670, H^2O 253; matière 327, Az 43^{cm^3} , 6 à 24° sous 727^{mm} .

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^9OAz.$
C.....	60,50	60,60
H.....	9,30	9,09
Az.....	14,16	14,14

Réfraction moléculaire. — A la température de 20° :

$$n_{20} = 1,401,$$

$$d_{20}^4 = 0,896;$$

d'où

$$R_m = 26,83;$$

en théorie

$$R_m = 26,80.$$

Amide $C^3H^7 - O - CH^2 - COAzH^2$. — En traitant le nitrile par l'eau oxygénée et le peroxyde de sodium, ainsi qu'il a été fait pour les précédents, nous avons obtenu un corps solide blanc, cristallisé, qui, purifié par

plusieurs cristallisations successives dans l'éther, fond à 63°.

Analyse. — Matière 273, CO² 509, H²O 233,5; matière 304, Az 32^{cm}³,6 à 14° sous 730^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ¹¹ O ² Az.
C.....	50,84	51,28
H.....	9,50	9,40
Az.....	12,03	11,96

Action de HCl en solution aqueuse. — Un traitement analogue à celui qui nous a permis d'obtenir l'acide éthyglycolique, nous a fourni, avec un rendement approchant de 80 pour 100, l'acide



distillant à 213°-214° sous la pression de 724^{mm}.

4. — NITRILE ISOBUTYLGLYCOLIQUE



En traitant par le cyanure cuivreux 60^g d'éther chloré nous avons obtenu 45^g d'oxynitrile rectifié, soit un rendement de 80 pour 100 du rendement théorique. Ce liquide distille à 158°-160° sous 731^{mm}.

Analyse. — Matière 283, CO² 660, H²O 251; matière 318, Az 35^{cm}³,5 à 15° sous 730^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹¹ OAz.
C.....	63,60	63,71
H.....	9,85	9,73
Az.....	12,45	12,38

Réfraction moléculaire. — A la température de 20° :

$$n_{20} = 1,404,$$

$$d_{20}^4 = 0,873;$$

d'où

$$R_m = 31,654;$$

en théorie

$$R_m = 31,403.$$

Amide $C^4H_{(iso)}^9 - O - CH^2 - COAzH^2$. — Préparée comme les homologues inférieures et purifiée par cristallisation dans l'éther, se présente en cristaux blancs fondant à 76° .

Analyse. — Matière 276, CO^2 554, H^2O 251,5; matière 322, Az $31^{cm^3}_2$ à 16° sous 730^{mm} .

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{13}O^2Az$.
C.....	54,73	54,96
H.....	10,12	9,92
Az.....	10,76	10,68

Acide $C^4H_{(iso)}^9 - O - CH^2 - COOH$. — Ce corps, qui n'a pas été décrit jusqu'à présent, a été obtenu avec un rendement de 84 pour 100 par l'action de l'acide chlorhydrique à 45° pour 100 sur le nitrile. Il distille à 216° sous 730^{mm} .

Analyse. — Matière 478, CO^2 951, H^2O 397.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{12}O^3$.
C.....	54,25	54,54
H.....	9,22	9,09

5. — NITRILE ISOAMYLGLYCOLIQUE



En traitant 50^g d'éther chloré par le cyanure cuivreux nous avons obtenu, après rectification, 35^g de nitrile, poids qui correspond à un rendement de 78 pour 100. Ce nitrile est un liquide incolore bouillant à 183° - 184° sous la pression de 732^{mm} .

Analyse. — Matière 348, CO² 840, H²O 325; matière 327, Az 33^{cm}³, 1 à 18° sous 730^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ² H ¹² OAz.
C.....	65,83	66,14
H.....	10,37	10,23
Az.....	11,13	11,02

Réfraction moléculaire. — A la température de 20° :

$$n_{20} = 1,414,$$

$$d_{20}^4 = 0,877;$$

d'où

$$R_m = 36,156;$$

en théorie

$$R_m = 36,006.$$

B. — Oxynitriles α -substitués.

a. Éthers-oxydes halogénés R — O — CHCl — R'.

Bien que la réaction formatrice des éthers-oxydes halogénés soit connue depuis longtemps, la littérature chimique mentionne seulement deux composés chlorés secondaires, savoir :



que Wurtz et Frapolli ⁽¹⁾ ont obtenus en faisant agir l'acide chlorhydrique sur un mélange d'aldéhyde acétique et d'alcool méthylique, ou éthylique, absolus.

Nous avons donc été conduit tout d'abord à préparer quelques autres composés de ce genre, en même temps qu'à modifier dans ses détails le procédé employé par Wurtz et Frappoli pour obtenir les composés qu'ils ont décrits.

Pour la préparation de ceux-ci, en effet, nous em-

(1) WURTZ et FRAPOLLI, *loc. cit.*

ployons, non pas l'aldéhyde acétique elle-même, mais la paraldéhyde. Les rendements en éther chloré sont d'autant meilleurs que l'alcool est plus concentré, mais il n'est pas nécessaire d'opérer avec de l'alcool absolu. C'est ainsi qu'en employant de l'alcool ordinaire à 95° on atteint un rendement voisin de 60 pour 100.

Avant que de fractionner le produit brut de la préparation nous le séchons avec de l'anhydride phosphorique, le chlorure de calcium ne desséchant jamais bien un liquide fortement chlorhydrique. Nous évitons un excès d'anhydride et nous décantons toujours avant que de procéder à la distillation.

Nous dirons même, en passant, que c'est ce procédé de dessiccation que nous employons pour les éthers chlorés primaires.

Les éthers chlorés nouveaux que nous avons obtenus en opérant ainsi avec la paraldéhyde sont les suivants :

C^3H^7	$-O-CHCl-CH^3..$	Éb. 112-115° sous 731 ^{mm}
$C^4H^9_{(iso)}$	$-O-CHCl-CH^3..$	132-138 »
$C^5H^{11}_{(iso)}$	$-O-CHCl-CH^3..$	162-165 sous 721 ^{mm}

Les rendements, pour les trois, approchent de 60 pour 100.

Toutefois ces corps, bien que soumis à plusieurs distillations, ne sont pas très purs ainsi qu'en témoigne immédiatement la variation du point d'ébullition. C'est qu'en effet, dès qu'on les chauffe, ils jaunissent et foncent de plus en plus en couleur pour laisser toujours, vers la fin de la distillation, une matière brune goudronneuse. Cette décomposition partielle; qui d'ailleurs s'effectue lentement à la température ordinaire, empêche d'isoler un produit bien défini. En faisant le dosage du chlore dans ces divers composés nous avons toujours trouvé une valeur inférieure à celle qu'exigerait la formule qui leur

est attribuée. Malgré cela on peut les utiliser comme matières premières pour la préparation des oxynitriles α -substitués. Et comme ceux-ci, ainsi que nous allons le voir, étant très stables, peuvent être obtenus très purs, ils ont une composition bien définie qui fixe, par suite, très sûrement, celle des éthers chlorés dont ils dérivent.

Nous avons en outre préparé, par l'action du gaz chlorhydrique sur un mélange d'alcool éthylique absolu et d'aldéhyde isobutylique, l'éther chloré

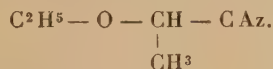


bouillant à 118° - 120° sous 728^{mm} . Le rendement a été de 40 pour 100. Cet éther chloré se décompose aussi partiellement sous l'action de la chaleur.

b. Oxynitriles α -substitués.

Le mode de préparation est le même que celui des oxynitriles normaux. La réaction entre l'éther chloré et le cyanure cuivreux est encore très vive et a besoin d'être modérée, au début, par refroidissement quand il s'agit des premiers termes. Cependant les rendements en produits rectifiés sont moins bons et ne dépassent pas 40 pour 100 du rendement théorique.

1. — ETHOXYMÉTHYLÉTHANENITRILE



Ayant traité 70^{g} d'éther chloré par 53^{g} de cyanure cuivreux nous avons obtenu, après dessiccation sur l'anhydride phosphorique et fractionnement, 17^{g} d'un liquide bouillant à 129° - 130° sous 730^{mm} , incolore, insoluble dans l'eau, ayant comme les précédents une odeur rappelant

celle du raifort; identique, par ses propriétés, à l'éther cyané découvert par M. Colson ⁽¹⁾.

Analyse. — Matière 276, CO² 612, H²O 229; matière 317, Az 41^{cm}³, 9 à 22° sous 730^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ⁹ OAz.
C	60,47	60,60
H	9,21	9,09
Az	14,24	14,14

Réfraction moléculaire. — A la température de 16° :

$$n_{16} = 1,390,$$

$$d_{16}^4 = 0,878;$$

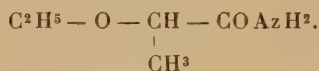
d'où

$$R_m = 26,73;$$

en théorie

$$R_m = 26,80.$$

Transformation en amide



Ce nitrile substitué, comme d'ailleurs tous les nitriles du même type, paraît plus résistant que le nitrile normal à l'action des réactifs.

L'eau oxygénée, en présence d'une petite quantité de peroxyde de sodium, réagit encore sur lui pour l'hydrater, mais moins vivement que ne le fait le composé

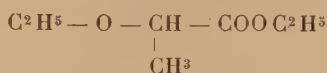


il est nécessaire de chauffer pour provoquer la réaction.

Après refroidissement on obtient encore une masse solide blanche, qui, reprise par l'éther et cristallisée à plusieurs reprises, donne des cristaux fondant à 63°. On

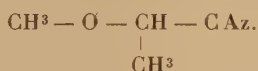
(¹) COLSON, *loc. cit.*

retrouve donc bien ainsi l'amide déconvertie par Wurtz ⁽¹⁾ en traitant l'éther éthylique correspondant



par l'ammoniac, amide que M. Colson ⁽²⁾ lui-même a obtenue à partir du nitrile, soit en l'hydratant par l'eau seule à la température de 190°, soit en le traitant par l'acide chlorhydrique en présence d'acide acétique.

2. — MÉTHOXYMÉTHYLÉTHANENITRILE



En traitant 45^g d'éther chloré par 40^g de cyanure cuivreux nous avons obtenu 15^g de produit séché sur l'anhydride phosphorique et rectifié, ce qui correspond à un rendement voisin de 40 pour 100.

Liquide bouillant à 118° sous 729^{mm}, possédant les propriétés générales du précédent.

Analyse. — Matière 311, CO² 643, H²O 233; matière 223, Az 34^{cm³,1} à 20° sous 732^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁷ OAz.
C.....	56,38	56,47
H.....	8,32	8,23
Az.....	16,53	16,47

Réfraction moléculaire. — A la température de 20° :

$$n_{20} = 1,382,$$

$$d_{20}^4 = 0,893;$$

⁽¹⁾ WURTZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LIX, p. 174.

⁽²⁾ COLSON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XII, p. 237; *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XVII, p. 57.

d'où

$$R_m = 22,15;$$

en théorie

$$R_m = 22,10.$$

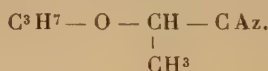
Amide $\text{CH}^3 - \text{O} - \underset{\text{CH}^3}{\text{CH}} - \text{COAzH}^2$. — Un traitement

analogue à celui précédemment décrit pour l'amide homologue nous a fourni un corps solide, blanc, cristallisé, fondant à 81° .

Analyse. — Matière 279, CO^2 476, H^2O 222,5; matière 303, Az 36^{cm^3} ,4 à 12° sous 732^{mm} .

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^4\text{H}^9\text{O}^2\text{Az}$.
C.....	46,52	46,60
H.....	8,86	8,73
Az.....	13,62	13,59

3. — PROPOXYMÉTHYLÉTHANENITRILE



Avec 65^g d'éther chloré nous avons obtenu 13^g de produit séché sur l'anhydride phosphorique et rectifié. Liquide bouillant à 150° sous la pression de 727^{mm} .

Analyse. — Matière 315, CO^2 733, H^2O 286; matière 301, Az 33^{cm^3} ,9 à 16° sous 728^{mm} .

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{OAz}$.
C.....	63,46	63,71
H.....	10,08	9,73
Az.....	12,45	12,38

Réfraction moléculaire. — A la température de 20° :

$$n_{20} = 1,398,$$

$$d_{20}^4 = 0,866;$$

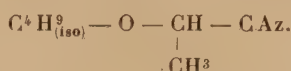
d'où

$$R_m = 31,49;$$

en théorie

$$R_m = 31,40.$$

4. — ISOBUTYLOXYMÉTHYLÉTHANENITRILE



Liquide bouillant à 155°-158° sous la pression de 721^{mm}.

Analyse. — Matière 287, CO² 692, H²O 268; matière 318, Az 31^{cm}³,6 à 14° sous 730^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹³ OAz.
C.....	65,76	66,14
H.....	10,37	10,23
Az.....	11,13	11,02

Réfraction moléculaire. — A la température de 20° :

$$n_{20} = 1,402,$$

$$d_{20}^4 = 0,848;$$

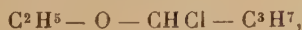
d'où

$$R_m = 36,464;$$

en théorie

$$R_m = 36,006.$$

En partant de l'éther chloré



nous avons également cherché à faire l'oxynitrile correspondant. Au contact du cyanure cuivreux cet éther chloré a encore donné lieu à une réaction très vive, au cours de laquelle nous avons observé un dégagement d'acide cyanhydrique. Puis, en distillant, nous avons surtout retrouvé l'alcool et l'aldéhyde constituant l'éther

chloré et nous n'avons obtenu qu'une très faible quantité de nitrile que nous n'avons pu fractionner et isoler assez pur pour pouvoir en faire l'étude.

C. — Transformation des oxynitriles en oxycétones.

Qu'il s'agisse d'un oxynitrile normal ou d'un oxynitrile substitué, la méthode de M. Blaise, utilisant l'action des organomagnésiens, s'applique ici très bien à la transformation des oxynitriles en oxycétones.

Le mode opératoire, qui reste le même dans tous les cas, est le suivant : dans un ballon de 1^l environ, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube à brome, nous préparons, d'après le procédé bien connu de M. Grignard ⁽¹⁾, 1^{mol},5 d'organomagnésien. Nous ajoutons ensuite, par petites portions, au moyen du tube à brome, 1^{mol} d'oxynitrile mélangé de son volume d'éther anhydre.

A chaque addition de ce mélange, il se fait une réaction très vive qui provoque l'ébullition de la masse. On voit même se former à l'endroit où tombe le liquide un corps solide, blanc, qui, tout d'abord, disparaît aussitôt en se dissolvant dans l'éther. Vers la fin le produit ne disparaît plus; il se fait un magma abondant. Nous abandonnons le mélange à lui-même du jour au lendemain pour laisser à la réaction le temps de se parfaire. Nous décomposons alors par l'eau, prise à l'état de glace, et nous dissolvons la magnésie par de l'acide sulfurique étendu. Nous chassons l'éther au bain-marie et entraînons à la vapeur l'oxycétone produite. Au besoin nous la séparons complètement de l'eau par addition de carbonate de potasse; nous la séchons sur ce même corps et rectifions.

(1) GRIGNARD, *Thèse Sciences*, Lyon, 1901.

a. OXYCÉTONES NORMALES $R-O-CH^2-CO-R'$.

1. En traitant les nitriles normaux

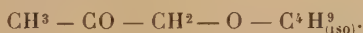


par l'iodure de méthylmagnésium CH^3MgI , nous avons d'abord retrouvé les trois éthers acétoliques que M. L. Henry (1) a obtenus par l'hydratation des éthers propargyliques correspondants à l'aide du bromure mercurique.

	Ébullition sous 732 ^{mm} .
$CH^3-CO-CH^2-O-CH^3$	114 ⁰
$CH^3-CO-CH^2-O-C^2H^5$	126
$CH^3-CO-CH^2-O-C^3H^7_{(normal)}$..	145

En outre, nous avons préparé les deux autres oxycétones suivantes qui n'ont pas encore été décrites :

ISOBUTYLOXYPROPANONE



Liquide bouillant à 157° sous la pression de 730^{mm} et possédant les propriétés réductrices des précédentes oxycétones (réduction du nitrate d'argent ammoniacal, de la liqueur cupro-potassique, etc.).

Analyse.— Matière 207, CO^2 485, H^2O 210.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^9O^2$.
C	63,89	64,61
H	11,27	10,76

(1) L. HENRY, *Comptes rendus*, t. XCHII, p. 421; *Bull. Acad. Roy. de Belgique*, 1902, p. 537-582.

ISOAMYLOXYPROPANONE



Liquide distillant à 179°-181° sous la pression de 730^{mm}, très peu soluble dans l'eau, alors que les premiers homologues inférieurs sont bien solubles.

Analyse. — Matière 254, CO² 619,5, H²O 226.

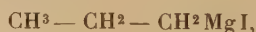
	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O ² .
C	66,51	66,66
H	11,63	11,11

A propos de cette dernière oxycétone nous ferons remarquer que Kissel (1) a déjà cité comme étant l'éther amylique de l'acétol un produit huileux qu'il a obtenu dans l'action de l'azotite d'amyle sur l'acétone en présence d'acide chlorhydrique en solution alcoolique. D'après Kissel le point d'ébullition de ce corps serait 140°-142° sous 25^{mm}. Nous avons essayé, à plusieurs reprises, de reproduire ce composé d'après les indications de l'auteur; nous n'y sommes jamais parvenu.

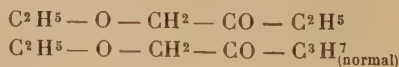
2. En employant l'iodeure d'éthylmagnésium



et l'iodeure de propylmagnésium



nous avons obtenu, outre les oxycétones



déjà décrites, avec l'éthoxypropanone, par MM. Béhal et Sommelet (2) les oxycétones suivantes :

(1) KISSEL, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, t. XXVIII, p. 882.

(2) BÉHAL et SOMMELET, *loc. cit.*

MÉTHOXYBUTANONE



Nous avons opéré avec les quantités suivantes :



et nous avons obtenu 35^g de produit bouillant à 130°-131° sous 729^{mm}. Le rendement est ainsi de 70 pour 100.

Analyse. — Matière 270, CO² 579, H²O 241.

	Trouvé.	Calculé pour C ³ H ¹⁰ O ² .
C	58,48	58,82
H	9,91	9,80

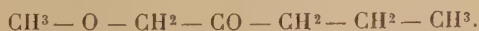
Phénylhydrazone. — A été obtenue en traitant 4^g d'oxycétone par 7^g de chlorhydrate de phénylhydrazine et 7^g d'acétate de soude en solution aqueuse. Il se forme aussitôt une huile qui surnage le mélange; nous abandonnons le tout pendant 2 heures environ en agitant de temps en temps. L'huile est alors décantée, séchée, puis distillée dans le vide.

C'est un liquide jaunâtre passant très nettement à 170° sous 18^{mm}; il est plus dense que l'eau.

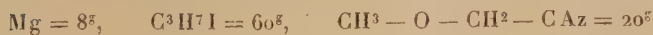
Analyse. — Matière 324, CO² 813, H²O 247; Matière 251, Az 33^{cm} à 15° sous 730^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁶ OAz ² .
C	68,43	68,75
H	8,46	8,33
Az	14,66	14,58

MÉTHOXYPENTANONE



En opérant avec les quantités suivantes de matières :



G.

nous avons pu isoler 25^g d'un liquide distillant entre 142° et 150° sous la pression de 730^{mm}.

Analyse. — Matière 217, CO² 492, H²O 207,5.

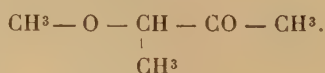
	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹² O ² .
C.	61,83	62,06
H.	10,62	10,34

b. OXYCÉTONES α -SUBSTITUÉES $R-O-\underset{\substack{| \\ CH^3}}{CH}-CO-R'$.

Ces oxycétones partagent, d'une manière générale, les propriétés chimiques des oxycétones normales. Comme ces dernières elles fournissent nettement la réaction de Legal par addition d'une solution de nitroprussiate de soude et de deux ou trois gouttes de lessive de soude.

Elles réduisent à froid le nitrate d'argent ammoniacal et à chaud la liqueur cupro-potassique; toutefois, cette dernière réduction paraît se faire plus difficilement qu'elle ne se fait avec les oxycétones normales. Les oxycétones substituées semblent donc posséder une plus grande stabilité que les précédentes.

MÉTHOXYMÉTHYLPROPANONE



Les quantités suivantes de matières :

Mg = 9^g, CH³I = 60^g, CH³-O-CH(CH³)-CAz = 24^g

nous ont fourni, après rectification, 19^g d'oxycétone, poids qui correspond à un rendement de 65 pour 100.

Liquide bouillant à 114° sous 727^{mm}, d'odeur agréable, rappelant celle de l'éther méthylacétolique, mais, par contre, peu soluble dans l'eau.

Ayant obtenu avec ce liquide la coloration rouge de Legal, par addition de nitroprussiate de soude et de lessive de soude, si l'on ajoute quelques gouttes d'acide acétique, le liquide prend une belle coloration violette, pareille à celle d'une solution de permanganate. Ce fait se reproduit, d'ailleurs, avec toutes les oxycétone substituées fournies par l'iodure de méthylmagnésium.

Analyse. — Matière 263, CO² 564, H²O 234,5.

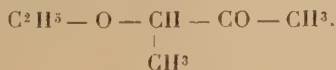
	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ¹⁰ O ² .
C.....	58,48	58,82
H.....	9,90	9,80

Phénylhydrazone. — Obtenue par l'action d'une solution aqueuse de 7^g de chlorhydrate de phénylhydrazine avec 7^g d'acétate de soude cristallisé sur 4^g d'oxycétone. Une huile se forme, qui surnage le liquide et qui ne tarde pas à se concréter en une masse jaune cristalline. Ce corps jaune, séparé du liquide et repris plusieurs fois par l'éther, fournit des cristaux jaunes fondant à 57°.

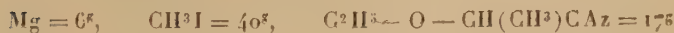
Analyse. — Matière 344, CO² 864, H²O 261; matière 218, Az 28^{cm}, 7 à 15° sous 730^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁶ OAz ² .
C.....	68,49	68,75
H.....	8,43	8,33
Az.....	14,67	14,58

ÉTHOXYMÉTHYLPROPANONE



En opérant avec

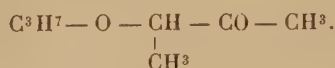


nous avons obtenu 14^g de produit rectifié, bouillant à 128° sous 727^{mm}.

Analyse. — Matière 317, CO² 718,5, H²O 298.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹² O ² .
C.....	61,81	62,06
H.....	10,44	10,34

PROPOXYMÉTHYLPROPANONE



En opérant avec

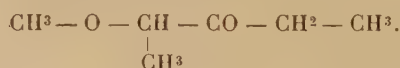
Mg = 4^g, CH³I = 30^g, C³H⁷ — O — CH(CH³)CAz = 10^g

nous parvenons à isoler 7^g de produit bouillant à 148°-149° sous 727^{mm}.

Analyse. — Matière 362, CO² 853, H²O 355.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O ² .
C.....	64,26	64,61
H.....	10,89	10,77

MÉTHOXYMÉTHYLBUTANONE



Avec

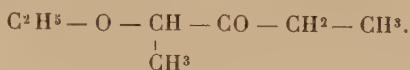
Mg = 7^g, C²H⁵I = 50^g, CH³ — O — CH(CH³) — CAz = 17^g

nous obtenons 17^g de produit bouillant à 133° sous 729^{mm}.

Analyse. — Matière 283, CO² 642, H²O 266,5.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹² O ² .
C.....	61,87	62,06
H.....	10,46	10,34

ÉTHOXYMÉTHYLBUTANONE



Avec

Mg = 5^g, C²H⁵I = 35^g, C²H⁵ — O — CH(CH³) — CAz = 14^g

nous obtenons 13^g de produit rectifié bouillant à 145° sous 727^{mm}.

Analyse. — Matière 366, CO² 721, H²O 361.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O ² .
C	64,25	64,61
H	10,92	10,77

D. — Action des cétones méthylées sur les oxynitriles
en présence du sodium.

1° ACTION DE LA CÉTONE CH³ — CO — CH³ SUR L'ÉTHOXY-NITRILE C²H⁵ — O — CH² — CAz.

Dans un ballon contenant 28^g d'éthoxynitrile ($\frac{1}{3}$ de molécule), étendus de 150^g d'éther anhydre, nous introduisons 7^g,6 de sodium ($\frac{1}{3}$ d'atome) coupé en petites lames très minces. Nous ajoutons au tout 19^g d'acétone ($\frac{1}{3}$ de molécule) et nous adaptons au ballon un réfrigérant ascendant.

Une réaction très vive ne tarde pas à se déclarer et, pour éviter qu'elle ne devienne tumultueuse, nous refroidissons le ballon avec de l'eau. Un corps solide blanc se forme au sein du liquide, tandis qu'il se dégage un gaz qu'il est facile de reconnaître pour de l'hydrogène. Une fois que la réaction semble arrêtée il ne reste plus, dans le ballon, que quelques parcelles de sodium qui disparaissent intégralement en abandonnant le mélange à lui-même

pendant quelques heures à la température du laboratoire, en ayant soin d'agiter de temps en temps.

Nous traitons alors par l'eau, dans le ballon même, le corps solide qui a pris naissance et qui forme une masse pâteuse. Ce corps solide disparaît et le liquide se divise en deux couches que nous séparons par décantation. La couche aqueuse inférieure est épuisée à l'éther, et les divers liquides étherés provenant de cet épuisement sont ajoutés à la couche étherée supérieure séparée tout d'abord.

La portion aqueuse est fortement alcaline; elle contient de la soude. Après l'avoir neutralisée nous constatons qu'elle renferme un peu de cyanure alcalin. En outre elle possède une odeur ammoniacale assez prononcée.

La portion étherée est lavée à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus colorée et ne possède plus de réaction alcaline. L'éther est éliminé en chauffant au bain-marie et le liquide résiduel séché sur du carbonate de potasse. Enfin un fractionnement sous pression réduite (17^{mm}), plusieurs fois répété, nous permet d'isoler, entre 190° et 200° , environ 12^{g} d'une huile jaune, possédant une odeur camphrée et pour laquelle l'analyse nous a donné les résultats suivants :

Analyse. — Matière 228,5, CO_2 505,5, H_2O 211; matière 207, Az 18^{cm^3} , 2 à 17° sous 728^{mm} .

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{O}^2\text{Az}$.
C	60,33	58,74
H	10,25	9,09
Az	9,68	9,79

Quoique bien peu concordants avec les valeurs théoriques, déduites de la formule adoptée, ces résultats analytiques ne sauraient être rejetés. Ils s'expliquent si l'on remarque que le produit obtenu n'ayant pas un point d'ébullition très fixe ne saurait être bien pur. Il est accom-

pagné, en effet, d'une petite quantité de produits étrangers dont les distillations répétées ne le débarrassent pas totalement. En outre, on peut constater, au cours de chaque distillation, que le corps étudié éprouve lui-même une décomposition partielle sous l'action de la chaleur, décomposition rendue apparente par l'augmentation progressive de la teinte jaune de la partie qui distille.

Dans l'espoir que le corps pourrait prendre l'état solide et que, sous cette forme, il nous serait plus commode de le purifier par cristallisations successives, nous l'avons refroidi jusqu'à -75° dans un récipient Dewar contenant une dissolution de neige carbonique dans l'acétone. Le liquide est devenu visqueux, mais il ne s'est pas produit de cristallisation.

Malgré tout les propriétés qu'il possède et la composition du sel de cuivre qu'il est capable d'engendrer ne peuvent laisser aucun doute sur sa constitution.

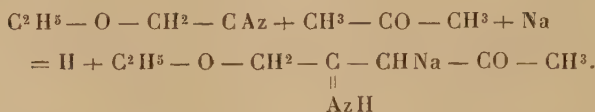
Il a un caractère acide à l'égard du tournesol. Il donne nettement la réaction de Legal et paraît ainsi posséder une fonction cétonique.

Traité par le chlorure ferrique en solution alcoolique, il développe une coloration rougeâtre rappelant celle que fournissent, en pareille circonstance, les β -dicétone ou les éthers β -cétoniques, mais cependant d'une nuance moins vive.

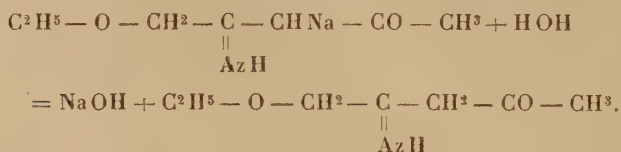
Soumis à l'action des acides étendus il forme un sel ammoniacal et très vraisemblablement une β -dicétone. Bien que, dans une telle opération, nous ne soyons pas arrivé à isoler cette β -dicétone à l'état de pureté, nous avons pu observer que la coloration de Legal et celle due au chlorure ferrique se trouvent exaltées quand on essaye de les reproduire après un tel traitement. Il est donc manifeste que cette action des acides étendus provoque ici la transformation d'une fonction imine en une nouvelle fonction cétone.

Enfin la propriété que présente le corps de pouvoir former un sel de cuivre qu'il est facile, comme nous allons le voir, d'obtenir cristallisé, bien défini et qu'on peut, par suite, analyser très sûrement, permet encore de fixer la composition exacte et la constitution du corps en question.

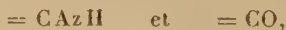
En présence de ces faits et des résultats analytiques que nous allons rencontrer on peut donc conclure avec certitude que l'oxynitrile et la cétone méthylée, en présence du sodium, ont donné lieu à la réaction que traduit la formule



L'eau agissant ensuite sur ce dérivé sodique a formé de la soude, tandis que l'hydrogène se substituait au métal



La molécule de ce corps contenant un groupement CH^2 compris entre les deux groupements électronégatifs



il est facile de s'expliquer le caractère acide qu'il manifeste et son analogie avec les β -dicétones ou les éthers β -cétoniques.

Nous avons fait quelques essais de préparation de cette imine-cétone en substituant la benzine à l'éther; nous avons toujours retrouvé les mêmes résultats.

Sel de cuivre de l'imine-cétone. — En agitant cette imine-cétone avec une solution hydro-alcoolique d'acétate

de cuivre nous avons obtenu un précipité gris verdâtre, très peu soluble dans l'éther ou l'alcool, mais soluble dans le chloroforme. C'est là le sel de cuivre du composé étudié et, pour l'avoir aussi pur que possible, nous l'avons lavé à l'eau pour entraîner toute trace d'acétate en excès, puis avec un peu d'éther pour éliminer la petite quantité de liquide organique pouvant rester adhérent et aussitôt après nous l'avons étendu sur une plaque de porcelaine poreuse. Une fois essoré nous l'avons dissous dans le chloroforme qui, par évaporation, l'a abandonné à l'état cristallisé. Cette dernière opération a d'ailleurs été répétée jusqu'à trois fois. Ainsi obtenu, ce dérivé cuprique se présente en fines aiguilles grisâtres fondant à 158°.

Analyse. — Matière 217, CO² 384,5, H²O 136,5 ; matière 236, Az 17^{cm³},3 à 17° sous 728^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour (C ¹ H ¹² O ² Az) ² Cu.
C.....	48,32	48,41
H.....	6,98	6,91
Az.....	8,08	8,06

Pour effectuer le dosage du cuivre dans ce composé nous avons fait passer le métal à l'état d'oxyde en brûlant totalement la matière et en employant l'acide azotique comme adjuvant. Mais pour cela il nous a fallu prendre les précautions que recommande M. Bongert (1) pour l'analyse de composés similaires dérivant d'éthers β-cétoniques. En effet, à chaud et en présence d'acide azotique, le sel de cuivre de l'imine-cétone produit, quand on opère sans ménagements, une déflagration qui fausserait complètement les résultats du dosage en causant la perte d'une partie de la matière. Il convient donc de procéder de la façon suivante : à la prise d'essai de la matière

(1) BONGERT, *Thèse Sciences*, Nancy, 1901.

on ajoute environ 1^{cm³} d'acide azotique et 1^{cm³} d'eau, puis on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la solution bleue, que surnage une huile jaunâtre, soit réduite environ de deux tiers. On ajoute alors de nouvelles quantités d'acide et d'eau et l'on continue l'oxydation jusqu'au moment où toute l'huile a disparu. On peut alors chauffer jusqu'à sec et continuer l'analyse à la manière habituelle sans crainte d'explosion.

Analyse. — Matière 614, CuO 138,5.

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁷ H ¹² O ² Az) ² Cu.
Cu.....	17,98	18,15

Ayant ainsi à notre disposition un sel de cuivre très pur nous avons cherché à l'utiliser pour régénérer, à l'état de pureté, le composé qui lui avait donné naissance. A cet effet nous l'avons dissous dans le chloroforme et la solution a été agitée, jusqu'à disparition de sa teinte foncée, avec de l'acide chlorhydrique à 15 pour 100. Après avoir décanté, lavé à l'eau, éliminé le chloroforme en chauffant au bain-marie et séché le liquide résiduel nous avons distillé ce dernier sous pression réduite. Mais pas plus que dans l'opération initiale nous n'avons réussi à isoler un produit possédant un point d'ébullition bien constant.

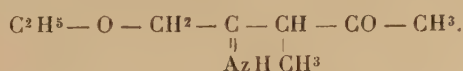
Action de l'iodure de méthyle sur le sel de sodium de l'imine-cétone. — Ayant préparé, avec les quantités de matières précédemment indiquées ($\frac{1}{3}$ mol.) le dérivé sodique de l'imine-cétone nous l'avons traité, dans le ballon même où il s'était formé, par la quantité correspondante d'iodure de méthyle ($\frac{1}{8}$ mol.). Celui-ci a réagi aussitôt en produisant une élévation de température qui a porté à l'ébullition le liquide étheré. Quand cette ébullition s'est arrêtée nous avons chauffé le contenu du ballon, pendant 4 heures, au bain-marie, puis nous

l'avons abandonné à lui-même jusqu'au lendemain. La masse pâteuse qui existait préalablement avait fait place à un précipité grenu d'iodure de sodium. Nous avons filtré pour éliminer ce dernier, en même temps que le sel sodique primitif ayant pu rester inaltéré. Enfin, après avoir chassé l'éther, nous avons distillé le liquide sous pression réduite. Au voisinage de 200° sous 15^{mm} nous avons pu recueillir environ 8^s d'une huile jaune, rappelant par ses caractères extérieurs le composé primitif; mais à aucun moment la température d'ébullition ne s'est fixée d'une façon nette. Toutefois l'huile obtenue, traitée par l'acétate de cuivre, a fourni elle aussi un sel de cuivre que nous avons fait cristalliser par dissolution dans le chloroforme et évaporation. Ce sel a l'aspect du précédent, mais quand on le chauffe, il commence à se décomposer avant que de fondre.

Analyse. — Matière 271,5, CO_2 506,5, H^2O 185; matière 308, Az 21^{cm^3} à 18° sous 734^{mm} .

	Trouvé.	Calculé pour ($\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^2\text{Az}$) ² Cu:
C.....	50,87	51,20
H.....	7,57	7,46
Az.....	7,54	7,46

La composition de ce sel fixe celle du produit qui l'a fourni et qui est par conséquent le dérivé méthylé



2^o ACTION DE LA CÉTONE $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$ SUR L'ÉTHOXYNITRILE $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{O} - \text{CH}^2 - \text{CAz}$.

En faisant réagir, dans les conditions déjà indiquées :

Éthoxynitrile.....	28 ^g
Méthyléthylcétone.....	24
Sodium.....	8

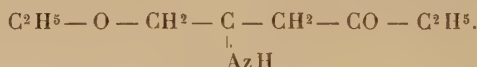
et en effectuant une série d'opérations analogues aux précédentes, nous avons pu obtenir environ 12^g d'une huile jaune ne présentant pas plus de fixité dans son point d'ébullition que celle déjà étudiée. Les propriétés chimiques sont analogues.

Son sel de cuivre, cristallisé, forme aussi de fines aiguilles grisâtres fondant à 135°.

Analyse. — Matière 162,5, CO² 303,5, H²O 111; matière 301, Az 20^{cm³}, 1 à 16° sous 730^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁸ H ¹⁴ O ² Az) ² Cu.
C.....	50,93	51,20
H.....	7,59	7,46
Az.....	7,41	7,46

Ces résultats prouvent donc que ce dérivé cuprique est le sel de l'imine-cétone



3° ACTION DE LA CÉTONE CH³ — CO — C⁶H⁵ SUR L'ÉTHOXYNITRILE C²H⁵ — O — CH² — CAz.

En faisant réagir :

Éthoxynitrile.....	25 ^g
Méthylphénylcétone.....	35
Sodium.....	7

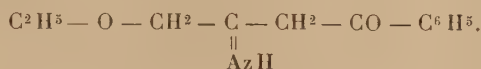
nous avons préparé 22^g d'une huile analogue aux précédentes, ne passant à la distillation qu'à une température supérieure à 300° sous la pression de 17^{mm} et n'ayant pas pris l'état solide par refroidissement.

Le sel de cuivre qu'elle fournit cristallise également, par dissolution dans le chloroforme et évaporation du solvant, en aiguilles gris verdâtre; il fond à 170°.

Analyse. — Matière 218,5, CO² 488, H²O 120; matière 326,5, Az 17^{cm³}, 7 à 16° sous 730^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour (C ¹² H ¹⁴ O ² Az) ² Cu.
C.....	60,91	61,14
H.....	6,10	5,94
Az.....	6,01	5,94

La composition de ce sel fixe donc celle du produit liquide qui l'a fourni et dont la constitution est celle de l'imine-cétone



4° ACTION DE LA CÉTONE CH³—CO—CH³ SUR LE MÉTHOXYNITRILE CH³—O—CH²—CAz.

La réaction a été effectuée, à la façon habituelle, entre

Méthoxynitrile.....	25 ^g
Acétone.....	20
Sodium.....	6

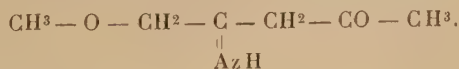
en présence de 150^g d'éther anhydre. L'huile obtenue par fractionnement (environ 8^g) distille à 155°-160° sous 16^{mm}.

Le sel de cuivre qui en dérive cristallise comme les précédents par évaporation de sa solution chloroformique; mais, chauffé progressivement, il se décompose sans fondre.

Analyse. — Matière 193, CO² 318,5, H²O 110; matière 271, Az 21^{cm}³, 6 à 16° sous 728^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁶ H ¹⁰ O ² Az) ² Cu.
C.....	45 »	45,14
H.....	6,33	6,26
Az.....	8,81	8,77

Ainsi se trouve caractérisée l'imine-cétone



5° ACTION DE LA CÉTONE $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ SUR LE MÉTHOXYNITRILE $\text{CH}^3 - \text{O} - \text{CH}^2 - \text{CAz}$.

La réaction entre

Méthoxynitrile.....	24 ^g
Méthylphénylcétone.....	40
Sodium.....	8

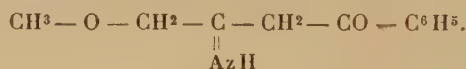
nous a permis d'isoler 20^g d'huile dont la température d'ébullition est supérieure à 300° sous 17^{mm}.

Le refroidissement n'a pas produit la solidification de cette huile. Le sel de cuivre qu'elle fournit cristallise comme ses homologues et fond à 190°.

Analysé. — Matière 314, CO_2 682, H^2O 155; matière 326,5, Az 18^{cm}³,9 à 17° sous 728^{mm}.

		Calculé pour ($\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{O}^2\text{Az}$) ² Cu.
C.....	59,23	59,59
H.....	5,48	5,41
Az.....	6,37	6,32

Le composé primitif répond donc à la constitution



Nous avons également essayé de reformer avec le sel de cuivre l'imine-cétone correspondante en traitant par de l'acide chlorhydrique à 15 pour 100 la solution chloroformique de ce sel. L'huile régénérée n'a pas cristallisé et n'a pas présenté non plus un point d'ébullition constant à la distillation.

DEUXIÈME PARTIE.

TRANSFORMATION DES ÉTHERS-OXYDES MONOHALOGÉNÉS

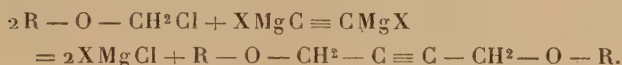
EN ÉTHERS-OXYDES DE GLYCOLS ACÉTYLÉNIQUES.

DÉRIVÉS DE CES DERNIERS.

A. — Éthers-oxydes de glycols acétyléniques.

L'action très vive qu'exercent les éthers-oxydes halogénés sur les organomagnésiens simples se reproduit avec une énergie toute pareille quand on les met en présence de l'organomagnésien que peut former l'acétylène.

Cette action, quoique très nette, n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire et *a priori* elle ne saurait se traduire immédiatement par l'équation



Il se fait, en réalité, un complexe magnésien dans lequel se trouve associé l'éther chloré. Toutefois ce complexe magnésien, traité par l'eau, subit une décomposition qui donne naissance au composé



si bien qu'en définitive la précédente équation peut exprimer la transformation finale.

Pour obtenir l'organomagnésien acétylénique nous commençons par préparer, à la façon habituelle, de l'éthylbromure de magnésium (0^{at}, 5 Mg). Dans le ballon même où ce complexe a été formé nous faisons ensuite passer, à la température ordinaire, un courant très lent d'acétylène bien desséché. Le gaz, qui provient de la décomposition du carbure de calcium par l'eau, passe d'abord dans un laveur contenant une lessive concentrée de soude, puis il traverse un tube à baryte caus-

tique, un autre à ponce phosphorique, enfin un dernier tube plein de pastilles de potasse. Le passage du gaz est prolongé tant qu'il se dégage de l'éthane, c'est-à-dire pendant une durée de 24 heures environ. Le dérivé magnésien qui prend ainsi naissance, peu soluble dans l'éther, s'en sépare en majeure partie en formant dans le fond du ballon une couche moins fluide et d'une teinte brune.

Toujours dans le même ballon nous faisons alors tomber, par petites portions, une demi-molécule d'éther chloré préalablement additionné de son volume d'éther anhydre. Au début une réaction très vive se produit, donnant lieu à la formation de flocons blancs, qui disparaissent d'abord dans l'éther en présence. Vers la fin apparaît un magma blanc grisâtre que nous brassons vivement pour faciliter le contact des matières réagissantes. Nous abandonnons ensuite la masse, dans le ballon fermé, du soir au lendemain, pour laisser à la réaction le temps de s'achever. Nous avons reconnu qu'en opérant de la sorte les rendements étaient meilleurs que si nous chauffions au bain-marie dans le but d'accélérer l'opération; l'élévation de température donne lieu à la formation de produits condensés.

Le contenu du ballon est alors traité par de l'eau glacée. Il n'est pas nécessaire d'aciduler cette eau, car la magnésie qui pourrait provenir d'une petite quantité d'organomagnésien ayant échappé à la réaction se trouve dissoute par la quantité correspondante d'acide chlorhydrique provenant de la décomposition par l'eau de l'éther chloré. Nous chassons l'éther en chauffant au bain-marie et nous entraînons ensuite à la vapeur d'eau le produit obtenu, qui, très peu soluble, surnage en majeure partie. Dans la partie distillée nous le séparons complètement de l'eau par addition de carbonate de potasse et décantation. Enfin, après dessiccation, soit sur le carbonate de potasse,

soit sur le chlorure de calcium, nous soumettons le liquide à une distillation fractionnée.

D'une façon générale le rendement en produit rectifié est compris entre 50 et 60 pour 100 du rendement théorique. Ce rendement atteint et dépasse même 70 pour 100 quand on emploie l'iodure d'éthyle au lieu du bromure pour préparer l'organomagnésien acétylénique. Il est meilleur aussi quand on substitue à l'éther-oxyde chloré l'éther-oxyde bromé ou l'éther-oxyde iodé. Mais, comme on obtient plus facilement et plus économiquement le dérivé chloré, il y a malgré tout avantage à en conserver ici l'emploi.

1° DIMÉTHOXY-(1.4)-BUTINE-2



En faisant réagir 40^g (0^{mol}, 5) de

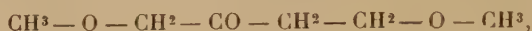


sur l'organomagnésien acétylénique obtenu à partir de 12^g de magnésium (0^{at}, 5) nous isolons, par le traitement que nous venons de détailler, 18^g d'un liquide bouillant à 158° sous la pression de 730^{mm}. Le rendement en produit rectifié est ainsi de 63 pour 100.

Ce liquide qui est incolore possède une odeur un peu forte; il est à peine soluble dans l'eau. Il fixe du brome à froid avec énergie et sans dégagement de gaz bromhydrique, se présentant ainsi comme un composé non saturé. Nous verrons, par la suite, que 1^{mol} du corps peut fixer soit 1^{mol}, soit 2^{mol} de brome.

Agité avec une solution de chlorure mercurique, il ne tarde pas à donner à froid un précipité blanc floconneux comme le font les carbures acétyléniques. Si l'on chauffe ce précipité dans le milieu où il a pris naissance on peut constater, par la réaction de Legal, qu'il y a formation d'un composé cétonique. Toutefois, nous dirons, dès à

présent, que nous n'avons pu isoler de la sorte une quantité appréciable de ce composé cétonique. Celui-ci, en effet, doit constituer vraisemblablement la dioxycétone



résultant de la fixation de H^2O à l'endroit de la triple liaison. Or, nous savons déjà que les oxycétones, d'une façon générale, possèdent un pouvoir réducteur très accentué. Le sel mercurique, employé dans la précédente opération, détruit donc, pour la majeure partie, la dioxycétone qu'il contribue à former dans une première phase de la réaction.

Par contre le liquide étudié ne donne rien avec le chlorure cuivreux ammoniacal, non plus qu'avec le réactif de M. Béhal (azotate d'argent alcoolique), caractères négatifs qui appartiennent aux carbures acétyléniques substitués.

Analyse. — Matière 31,7, CO^2 730, H^2O 252,5.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2$.
C.....	62,80	63,15
H.....	8,84	8,77

Réfraction moléculaire. — A la température de 22° la mesure de l'indice de réfraction et celle de la densité du liquide nous ont fourni les valeurs :

$$\begin{aligned} n_{22} &= 1,437, \\ d_{22}^{22} &= 0,9575; \end{aligned}$$

d'où

$$R_m = 31,194;$$

en théorie

$$R_m = 31,201 \quad (1).$$

(1) Pour évaluer la réfraction moléculaire théorique de ce composé acétylénique et celle de ses homologues supérieurs, nous avons pris le nombre de 2.319 comme incrément relatif à la liaison acétylénique. Ce nombre, qui se rapporte à la raie D du sodium, est celui qui a été déterminé par M. Moureu dans l'étude générale qu'il a faite de la réfraction moléculaire des corps à liaison acétylénique (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. VII, p. 539).

Dérivé dibromé

Dans un ballon contenant le composé acétylénique (8^g) nous ajoutons de l'eau (100^{cm}³ environ) puis, goutte à goutte, la quantité de brome correspondante (11^g) en ayant soin d'agiter constamment et de refroidir dans un bain d'eau, car la réaction, très énergique, tend à élever considérablement la température. Au fond du ballon se dépose un liquide lourd, huileux, que nous décantons et lavons à plusieurs reprises avec de l'eau. Séché sur du chlorure de calcium, puis distillé sous pression réduite ce liquide passe à 120° sous 16^{mm}. Son odeur est assez agréable; il est incolore quand il vient d'être distillé, mais prend à la longue une teinte jaune, indice d'une décomposition spontanée.

Analyse. — Matière 524, AgBr 714,5.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ O ² Br ² .
Br.....	58,01	58,39

Dérivé tétrabromé

Obtenu comme le précédent mais en employant une quantité double de brome. Les dernières portions de celui-ci ne se fixent plus avec autant d'énergie qu'au début et, pour provoquer leur addition, nous laissons le mélange exposé à la lumière solaire. Après lavage, décantation et dessiccation nous fractionnons le produit sous 17^{mm}. L'élévation de la température provoque la décomposition de celui-ci, car il y a dégagement d'acide bromhydrique et, bien que la température paraisse se fixer à 162°, le liquide recueilli et distillé à nouveau contient toujours un peu moins de brome que ne l'exige la formule du dérivé tétrabromé.

2° DIÉTHOXY-(1.4)-BUTINE-2



Une demi-molécule (47^g) de



réagissant sur l'organomagnésien acétylénique obtenu à partir de 0^{at},5 de magnésium (12^g), nous a fourni 16^g de produit rectifié, poids qui correspond à un rendement de 45 pour 100 du rendement théorique. Le corps obtenu est un liquide bouillant à 179°-180° sous la pression de 730^{mm} et qui présente les propriétés générales de son homologue inférieur.

Analyse. — Matière 263, CO₂ 649, H₂O 235

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O ² .
C.....	67,30	67,60
H.....	9,92	9,85

Réfraction moléculaire. — A la température de 22° :

$$n_{22} = 1,435,$$

$$d_{22}^4 = 0,9156;$$

d'où

$$R_m = 40,469;$$

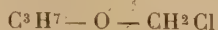
en théorie

$$R_m = 40,407.$$

3° DIPROPOXY-(1.4)-BUTINE-2



Une demi-molécule (54^g) de



nous a fourni 14^g de produit rectifié bouillant à 150° sous la pression réduite 20^{mm}.

Analyse. — Matière 257, CO² 661, H²O 246.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ² .
C.....	70,14	70,58
H.....	10,63	10,58

Réfraction moléculaire. — A la température de 20° :

	$n_{20} = 1,434,$
d'où	$d_{20}^4 = 0,8916;$
	$R_m = 49,651;$
en théorie	$R_m = 49,613.$

4° DI-ISOBUTOXY-(1.4)-BUTINE-2



Une demi-molécule (61^g) de



nous a fourni 18^g de produit rectifié bouillant à 159°-160° :
sous la pression réduite 20^{mm}.

Analyse. — Matière 251, CO² 665,5, H²O 254.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ²² O ² .
C.....	72,31	72,72
H.....	11,24	11,11

Réfraction moléculaire. — A la température de 19° :

	$n_{19} = 1,433,$
d'où	$d_{19}^4 = 0,8739;$
	$R_m = 58,882;$
en théorie	$R_m = 58,819.$

5° DI-ISOAMYLOXY-(1.4)-BUTINE-2



Le produit qu'on obtient par action de



sur l'organomagnésien de l'acétylène est bien difficilement entraîné par la vapeur d'eau. Aussi l'avons-nous séparé par simple décantation après élimination de l'éther; nous l'avons ensuite séché et fractionné sous pression réduite. En partant de 0^{mol},5 (75^g) d'éther chloré nous avons pu isoler 16^g d'un liquide distillant à 190°-192° sous 15^{mm}.

Analyse. — Matière 283, CO₂ 767, H₂O 297.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁶ O ² .
C.....	73,91	74,33
H.....	11,66	11,50

Réfraction moléculaire. — A la température de 18°:

$$n_{18} = 1,445,$$

$$d_{18}^4 = 0,8834;$$

d'où

$$R_m = 68,088;$$

en théorie

$$R_m = 68,025.$$

6° DIMÉTHOXY-(1.4)-DIMÉTHYL-(1.4)-BUTINE-2



Les éthers chlorés secondaires possèdent, comme les éthers chlorés primaires, la propriété de réagir sur l'organomagnésien de l'acétylène pour donner des composés analogues, mais substitués à côté de la triple liaison,

C'est ainsi qu'en partant de $\text{o}^{\text{mol}},5$ (47^{g}) de l'éther chloré



nous avons obtenu 15^{g} d'un liquide bouillant à 160° sous 730^{mm} et possédant les propriétés générales que nous avons énoncées pour les précédents éthers-oxydes acétyléniques.

Analyse. — Matière 315, CO^2 777,5, H^2O 282.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^2$.
C	67,31	67,60
H	9,94	9,85

Réfraction moléculaire. — A la température de 19° :

$$n_{19} = 1,428,$$

$$d_{19}^4 = 0,8995;$$

d'où

$$R_m = 40,614;$$

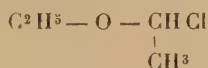
en théorie

$$R_m = 40,407.$$

7. — DIÉTHOXY-(1.4)-DIMÉTHYL-(1.4)-BUTINE-2



Une demi-molécule (54^{g}) de l'éther chloré



nous a permis d'obtenir 12^{g} de produit rectifié bouillant à 178° - 180° sous 730^{mm} .

Analyse. — Matière 322, CO^2 829, H^2O 309.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^2$.
C	70,21	70,58
H	10,66	10,58

Réfraction moléculaire. — A la température de 19° :

$$n_{19} = 1,435,$$

$$d_{19}^{20} = 0,8944;$$

d'où

$$R_m = 49,597;$$

en théorie

$$R_m = 49,613.$$

B. — Action de l'hydrogène en présence du nickel réduit sur les éthers-oxydes des glycols acétyléniques.

L'acétylène et les divers carbures acétyléniques peuvent être facilement transformés en carbures saturés quand ils sont soumis à l'action de l'hydrogène en présence du nickel réduit, comme cela résulte des expériences de MM. Sabatier et Senderens (¹). Les seules conditions pour cela sont : 1° de faire intervenir une quantité suffisante d'hydrogène pour que la fixation soit aussi complète que possible et ne s'arrête pas à la formation d'un carbure éthylnique; 2° de ne pas opérer à une température trop élevée pour éviter la formation de produits condensés.

Sachant, d'autre part, que la fonction éther-oxyde résiste assez bien jusqu'au voisinage de 200° à une telle action hydrogénante nous avons pensé que les éthers-oxydes des glycols acétyléniques



les premiers termes tout au moins, dont la température d'ébullition est inférieure à 200° , pourraient se comporter à la façon des simples carbures acétyléniques, c'est-à-dire engendrer, par fixation d'hydrogène, les composés saturés



éthers-oxydes du glycol tétraméthylénique.

(¹) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de Chim. et de Phys.* 8^e série. t. IV, p. 29.

Les deux ternies en CH^3 et C^3H^{11} de cette série ont été préparés déjà par M. Hamonet ⁽¹⁾, soit en utilisant la réaction des éthers méthyliques halogénés sur les dérivés magnésiens des éthers propyliques γ -iodés, soit en électrolysant le β -amyloxypropanoate de sodium. Mais l'obtention des matières mêmes qui doivent servir à cette préparation nécessite des opérations longues et pénibles, ainsi que l'auteur le fait ressortir dans son Mémoire. C'est ainsi, par exemple, que la préparation de la diamyline tétraméthylénique par électrolyse du β -amylpropanoate de sodium, méthode qui est cependant la plus avantageuse, exige qu'on parte de la glycérine et qu'on passe successivement par l'acroléine, le β -chloropropanol, l'acide β -chloropropanoïque, le β -chloropropanoate d'amyle, le β -amyloxypropanoate d'amyle et enfin l'acide β -amyl-oxypropanoïque.

C'est pourquoi nous avons l'espoir d'arriver plus simplement au même résultat en procédant ainsi que nous venons de l'exposer.

Avant que de faire connaître les résultats auxquels nos essais nous ont conduit nous croyons devoir indiquer quelques détails du mode opératoire que nous avons suivi pour réaliser l'hydrogénation par catalyse.

Dans le dispositif qui a servi à effectuer leurs premiers travaux, MM. Sabatier et Senderens plaçaient, comme on le sait, une trainée d'oxyde de nickel dans la partie inférieure d'un tube de verre sensiblement horizontal, pouvant être chauffé ordinairement par une grille à gaz spéciale. Après avoir réduit cet oxyde par l'hydrogène seul ils faisaient passer sur le nickel métallique le mélange d'hydrogène et du corps à hydrogéner.

Il est évident qu'en faisant de la sorte une partie du mélange gazeux doit échapper au contact de la trainée de

(1) HAMONET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXIII, p. 519, 525.

nickel et, par suite, à la réaction qu'on cherche à provoquer. C'est pourquoi les auteurs mêmes de la méthode et bon nombre d'autres chimistes se sont ingénies depuis à rendre ce contact aussi parfait que possible en remplissant l'intérieur du tube de verre d'une substance inerte servant de support au métal divisé. MM. Freundler et Marquis⁽¹⁾, par exemple, conseillent l'emploi de ponce granulée enduite soit d'hydrate de nickel, soit d'azotate de nickel que l'hydrogène commence par réduire à l'état de nickel métallique.

En observant ces recommandations nos essais d'hydrogénation ont très bien réussi. Pourtant la modification suivante que nous avons imaginée a toujours eu notre préférence soit à cause de sa simplicité, soit qu'elle nous ait fourni les meilleurs résultats.

Le support employé consiste en petites perles de cristal, de 2^{mm} de diamètre environ, perles qu'on emploie couramment pour la confection des fleurs artificielles. Une fois bien lavées à l'alcool, puis à l'eau, nous les étendons toutes mouillées sur une feuille de papier buvard qui absorbe la majeure partie de l'eau dont elles sont imprégnées, tout en leur laissant une certaine humidité. Nous les introduisons ainsi humides dans un flacon bien propre, bouchant à l'émeri, et dans lequel nous les agitons avec de l'oxyde de nickel provenant de la calcination du nitrate. L'oxyde adhère aux perles et se répartit à leur surface en couche assez homogène. Nous les introduisons ensuite dans le tube à réaction, où elle sont maintenues entre deux tampons de coton de verre.

En employant l'oxyde de nickel anhydre provenant de la calcination du nitrate, au lieu de l'oxyde hydraté précipité, on évite des lavages toujours bien longs pour être

(¹) FREUNDLER et MARQUIS, *Manuel de Travaux pratiques*, édition Hachette, 1908.

complets. D'autre part, la réduction de l'oxyde est toujours plus facile et plus rapide que celle du nitrate.

Quant à l'appareil de chauffage du tube à réaction il consiste en une double boîte métallique allongée que le tube, en verre mince, traverse de part en part dans le sens de la longueur. Cette sorte d'étuve à double paroi est chauffée par le bas à l'aide d'une triple rampe à gaz. Les dimensions de la boîte centrale, en hauteur et en largeur, dépassent de peu le diamètre du tube. Un thermomètre, qu'on peut introduire en divers points de cette partie centrale, permet de constater que la température de celle-ci est très sensiblement uniforme et peut rester constante à 1° près par un réglage convenable.

Nous effectuons la réduction de l'oxyde de nickel vers 330° et nous prenons pour la purification de l'hydrogène toutes les précautions d'usage (lavage dans solution alcaline, permanganate, acide sulfurique concentré; passage sur colonne de cuivre portée au rouge, puis sur colonne de potasse en pastilles).

L'introduction de la substance liquide sur laquelle porte l'opération est faite à l'aide du dispositif décrit par MM. Sabatier et Senderens, qui consiste en un tube de verre recourbé terminé par une partie effilée.

Les produits qui se forment, au cours de l'expérience, sont reçus dans un petit ballon refroidi extérieurement par un courant d'eau.

HYDROGÉNATION DE



Le thermomètre marquant la température de 170° et la vitesse du courant d'hydrogène étant convenablement réglée, nous faisons arriver lentement, dans le tube à nickel, le liquide acétylénique, dont le point d'ébullition déjà indiqué est de 158°.

Pendant près d'une demi-heure la fixation d'hydrogène

est bien peu marquée, mais ensuite l'activité du nickel se développe rapidement et devient très grande; le dégagement d'hydrogène se ralentit considérablement et se trouverait même arrêté si nous n'avions soin d'accentuer la production du gaz. Nous veillons justement à ce que ce dernier se trouve toujours en excès.

En l'espace de 3 heures nous pouvons recueillir environ 20^g d'un liquide incolore que nous soumettons à un fractionnement. Dès le commencement de l'ébullition le thermomètre s'élève à 130°, la pression étant de 733^{mm}. Nous recueillons une première portion entre les températures 130° et 135°, cette portion représente à peu près la moitié du liquide total. Nous en recueillons ensuite une deuxième de 135° jusque vers 145°. A partir de ce moment, quand l'hydrogénation a été bien conduite, il ne reste plus de liquide dans le ballon distillatoire. Dans quelques cas, cependant, il nous est arrivé de recueillir un produit qui, vers la fin de la distillation, laissait une faible quantité de liquide dont le point d'ébullition s'élevait au voisinage de 200°.

Reprenant séparément chacune des précédentes portions et les soumettant à nouveau à un fractionnement aussi soigné que possible nous sommes arrivé à isoler, entre 132° et 134° sous 733^{mm}, un liquide incolore, très mobile, ayant une odeur éthérée agréable et ne donnant plus de précipité avec les sels mercuriques comme le faisait le composé acétylénique dont il dérive. Son poids représente environ 70 pour 100 du liquide initial.

La concordance du point d'ébullition de ce liquide avec celui de la diméthylène tétraméthylénique préparée par M. Hamonet et les résultats auxquels l'analyse nous a conduit semblent bien indiquer déjà que nous avons ainsi réalisé la synthèse du composé



Analyse. — Matière 336, CO² 749, H²O 360,5.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁴ O ² .
C.....	60,79	61,01
H.....	11,91	11,86

Mais nous sommes arrivé à fixer plus sûrement la constitution de notre produit en effectuant sa transformation en acide adipique.

Nous sommes reconnaissant envers M. Bouveault, professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Paris, qui a bien voulu nous suggérer cette idée et nous indiquer la série d'opérations qui nous ont permis d'arriver à ce résultat; nous le prions de recevoir ici nos bien sincères remerciements.

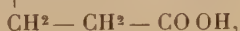
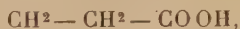
L'éther-oxyde tétraméthylénique, traité d'abord par l'acide bromhydrique, nous a fourni le dibromobutane-1-4



Celui-ci, réagissant sur le magnésium, a formé un dimagnésien



qui, à son tour, par l'action successive du gaz carbonique et de l'eau, nous a donné de l'acide adipique



caractérisé par son point de fusion.

Voici, d'ailleurs, le détail de nos expériences : 12^g de diméthylène tétraméthylénique ont été chauffés, en tubes scellés, à la température du bain-marie, pendant 6 heures, avec un excès d'acide bromhydrique en solution saturée à 0°. Le produit lourd qui s'est formé dans ces condi-

tions a été décanté, lavé à l'eau, puis avec une solution alcaline étendue, et enfin soumis à un entraînement à la vapeur qui l'a complètement débarrassé des produits bruns qui l'accompagnaient tout d'abord. Séparé à nouveau, séché sur le chlorure de calcium, le liquide obtenu a été distillé sous la pression réduite de 58^{mm}. Nous avons ainsi recueilli à la température de 110°, qui s'est maintenue avec une grande fixité, 17^g de dibromobutane.

Dans les conditions habituelles de préparation des organomagnésiens, nous avons fait réagir 16^g de ce bromure sur le poids correspondant de magnésium. L'addition d'une parcelle d'iode a provoqué le départ de la réaction qui est devenue très vive et s'est continuée d'elle-même jusqu'à l'addition totale du bromure. Pour rendre cette réaction aussi complète que possible, nous avons chauffé pendant 2 heures au bain-marie, d'autant qu'il restait un peu de magnésium. Malgré cela, la disparition du métal n'a pas été complète et les résultats que nous rencontrerons par la suite nous fourniront l'explication de ce fait.

Le magnésien ainsi produit, assez peu soluble dans l'éther, se séparait de celui-ci en formant une couche liquide plus dense.

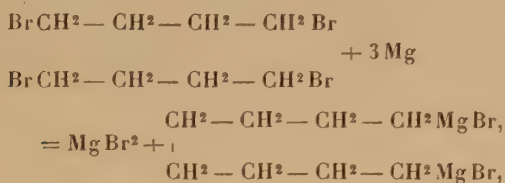
Un courant de gaz carbonique soigneusement desséché, passant dans ce liquide pendant 8 heures environ, l'a transformé en une masse cristalline que nous avons traitée par de l'acide chlorhydrique étendu. Nous avons épuisé à l'éther la partie aqueuse résultant de ce traitement et, rassemblant en une seule toutes les liqueurs éthérées, nous l'avons abandonnée à l'évaporation.

L'éther parti, il est resté un liquide visqueux au milieu duquel se sont formés des cristaux blancs qui, isolés et bien essorés sur de la porcelaine poreuse, fondent à 149°, point de fusion qui est bien celui de l'acide adipique.

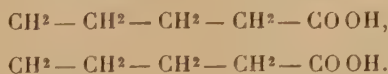
Toutefois la majeure partie du résidu s'est transformée

en une masse à consistance de cire et de couleur jaunâtre que nous avons reprise par l'eau bouillante. Celle-ci, laissant une portion insoluble, en dissout une autre qu'elle abandonne plus tard par refroidissement sous forme de flocons blancs. Ces flocons, séparés du liquide et séchés sur une plaque poreuse, deviennent une poudre très blanche fondant nettement à 133° , et, comme cette température est justement celle à laquelle fond l'acide sébacique, nous sommes amené à conclure que nous nous trouvons en présence de ce corps.

La production de cet acide s'explique d'ailleurs facilement et vient, en définitive, confirmer nos précédents résultats. Sous l'influence du magnésium, 2^{mol} du dérivé halogéné peuvent s'accoler pour donner



réaction secondaire analogue à celle qui se produit dans l'action du magnésium sur le dibromopentane, étudiée par MM. Grignard et Vignon (¹); d'ailleurs on la rencontre habituellement dans la préparation des monomagnésiens. Le nouveau dimagnésien qui résulte ainsi de cette réaction secondaire, soumis à l'action de l'acide carbonique et de l'eau acidulée, engendre ensuite l'acide sébacique



Par là même on s'explique pourquoi le magnésium ne disparaît pas intégralement quand on l'associe au dibro-

(¹) GRIGNARD et VIGNON, *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 1358.

mobutane dans la proportion de 2^{at} à 1^{mol}, puisque dans la réaction secondaire qui prend naissance 3^{at} de métal, au lieu de 4, suffisent à 2^{mol} de bromure.

HYDROGÉNATION DE



Ce composé acétylénique a été soumis à l'action de l'hydrogène dans les mêmes conditions que son homologue inférieur, en élevant un peu la température toutefois, étant donné que son point d'ébullition atteint 180°. Dans nos expériences le thermomètre indiquait 185°.

En distillant à plusieurs reprises le produit immédiat de l'opération nous avons isolé un liquide bouillant à 155°-157° sous 730^{mm}, ayant comme le précédent une odeur éthérée et une grande mobilité, ne donnant plus de précipité avec les sels mercuriques et répondant à la composition de la diéthylène tétraméthylénique



Analyse. — Matière 321, CO² 771,5, H²O 360,5.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ O ² .
C	65,54	65,75
H	12,47	12,32

C. — Action des alcoolates de sodium sur les éthers-oxydes des glycols acétyléniques.

Au début de cet exposé nous avons dit par quel enchaînement d'idées nous avons été amené à faire réagir l'alcool et le sodium sur nos éthers-oxydes acétyléniques. Après quelques expériences faites à ce sujet nous nous sommes rendu compte qu'il ne se produisait pas là un phénomène d'hydrogénation mais bien une réaction pa-

reillé à celle que nous obtenions, d'autre part, avec l'alcoolate de sodium préalablement formé.

Dès lors nous avons toujours opéré soit avec l'éthylate, soit avec le méthylate de sodium préparés à l'avance, ce qui nous a conduit à la synthèse de composés éthyléniques oxyalcoylés pouvant être rapprochés de ceux qu'a obtenus M. Moureu (1) avec d'autres corps à fonction acétylénique.

1° ACTION DU MÉTHYLATE DE SODIUM SUR



Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux nous dissolvons 18^g de sodium dans 110^g d'alcool méthylique absolu. Quand, après une ébullition d'environ 45 minutes, les dernières portions du métal alcalin ont disparu nous ajoutons en une seule fois 18^g du composé



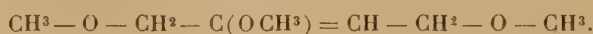
Le mélange prend aussitôt une teinte jaune brunâtre, seul indice apparent d'une réaction. Nous chauffons ainsi à reflux pendant 12 heures, puis nous laissons refroidir. Il se fait alors une masse solide que nous traitons par de l'eau froide. De la solution nous chassons, en chauffant doucement au bain-marie, la majeure partie de l'alcool méthylique et nous soumettons la partie résiduelle à un entraînement à la vapeur. Nous séparons de l'eau le liquide organique à l'aide de carbonate de potasse, nous décantons et nous séchons sur ce même carbonate. Enfin nous soumettons à un fractionnement le produit ainsi isolé.

Les premières portions du liquide qui distille sont constituées par de l'alcool méthylique en excès, puis le thermomètre monte rapidement à 179°-180°, la pression étant de 730^{mm}, et à cette température nous recueillons 8^g d'un

(1) MOUREU, *loc. cit.*

liquide incolore, d'odeur agréable, un peu soluble dans l'eau.

Ce corps a la propriété de fixer du brome sans dégager d'acide bromhydrique; il se présente donc comme un composé non saturé. De plus il est hydrolysé par les acides étendus, ainsi que nous allons l'exposer un peu plus loin, et dans ces conditions il engendre une cétone. Il y a donc tout lieu de croire qu'un tel composé résulte de la fixation des éléments de l'alcool méthylique sur le composé acétylénique primitif, à l'endroit de la triple liaison, et que sa constitution peut être représentée par la formule



L'analyse justifie, d'ailleurs, cette conclusion.

Analyse. — Matière 286, CO^2 601, H^2O 250.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^3$.
C.....	57,31	57,53
H.....	9,71	9,58

Le composé étudié ne fournit pas la réaction de Legal, mais si on le traite au préalable par de l'eau acidulée (acide sulfurique au $\frac{4}{50}$) on obtient cette réaction d'une façon très nette.

En traitant 7^g du composé par 20^g d'acide sulfurique au $\frac{4}{50}$ nous constatons que les deux liquides ne se mélangent pas, du moins immédiatement; mais en chauffant pendant quelques instants, ou en abandonnant le mélange, à la température ordinaire, du jour au lendemain, nous constatons que ces liquides se dissolvent l'un dans l'autre.

L'addition de carbonate de potasse provoque alors une nouvelle séparation en deux couches liquides. La couche supérieure décantée, séchée sur le carbonate de potasse, distille vers 200° mais en se décomposant partiellement.

C'est ce liquide qui fournit d'une façon très accusée la réaction de Legal. Nous avons constaté, en outre, qu'il réduit avec intensité la liqueur cupro-potassique comme le font en général les oxycétones et, tout particulièrement, l'acétone dioxéthylée préparée par Grimaux et Lefèvre⁽¹⁾. Il est donc très vraisemblable que nous avons dû obtenir ici la dioxycétone



dont nous nous réservons de continuer l'étude par la suite.

2° ACTION DE L'ÉTHYLATE DE SODIUM SUR



En opérant comme dans le cas précédent nous avons fait réagir l'alcoolate obtenu avec 90^g d'alcool éthylique absolu et 11^g de sodium sur 11^g du composé



Après fractionnement nous avons recueilli 5^g d'un liquide bouillant à 185°-187° sous 732^{mm} et possédant les propriétés du corps obtenu à partir de l'alcool méthylique. Un tel liquide doit donc constituer le composé

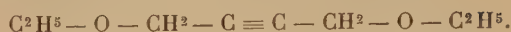


Analyse. — Matière 315, CO₂ 690, H₂O 289,5.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O ³ .
C.....	59,73	60 »
H.....	10,21	10 »

(1) GRIMAUZ et LEFÈVRE, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. I, p. 11.

3° ACTION DE L'ÉTHYLATE DE SODIUM SUR



En partant des quantités de matières suivantes : alcool éthylique absolu 100^g, sodium 12^g et 14^g de



nous avons obtenu 7^g du composé

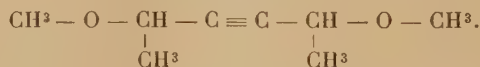


liquide bouillant à 198°-200° sous la pression de 729^{mm}.

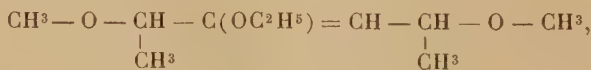
Analyse. — Matière 293, CO² 682,5, H²O 286.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ³ .
C	63,52	63,83
H	10,84	10,63

4° ACTION DE L'ÉTHYLATE DE SODIUM SUR



En opérant avec : alcool éthylique absolu 80^g, sodium 8^g, composé acétylénique 8^g, nous avons pu recueillir 3^g du composé



liquide bouillant à 175°-177° sous 730^{mm}.

Analyse. — Matière 208, CO² 485, H²O 201.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ³ .
C	63,59	63,83
H	10,73	10,63

Comme les composés précédents ce corps est facilement hydrolysé par l'acide sulfurique au $\frac{1}{50}$ et fournit alors la coloration rouge de Legal par addition de nitroprussiate de potasse et de soude. Mais cette teinte se change en une belle coloration violette pareille à celle du permanganate quand on ajoute ensuite quelques gouttes d'acide acétique.

CONCLUSIONS.

1. En faisant réagir le cyanure cuivreux sur les éthers-oxydes monochlorés



nous avons trouvé un procédé commode et avantageux de préparation des oxynitriles

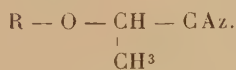


dont nous avons fait l'étude. Par là même nous avons trouvé le moyen d'obtenir aussi très aisément les dérivés immédiats de ces corps, tels que amides, acides, éthers.

2. La même réaction, appliquée aux éthers chlorés secondaires



nous a également permis de les transformer en oxynitriles



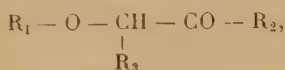
Les rendements quoique inférieurs aux précédents restent encore satisfaisants.

3. En soumettant ces oxynitriles à l'action des organomagnésiens, nous avons complété la série des oxycétones



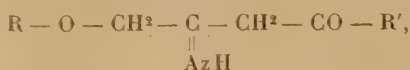
dont quelques termes étaient déjà connus et, à partir des

oxynitriles substitués, nous en avons préparé un certain nombre du type nouveau



et les avons étudiés.

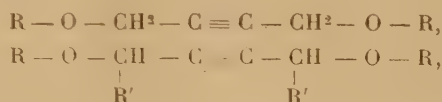
4. Nous avons reconnu qu'en présence du sodium les cétones méthylées pouvaient former avec les oxynitriles le sel sodique d'un corps à la fois imine et cétone,



qui se trouve libéré par addition d'eau.

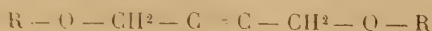
Les corps de cette forme offrent des analogies avec les β -dicétones et les éthers β -cétoniques et, en particulier, sont capables de fournir des sels de cuivre qui les caractérisent.

5. En faisant réagir les éthers-oxydes monohalogénés, normaux ou substitués, sur l'organomagnésien que donne l'acétylène, nous avons effectué la synthèse d'éthers-oxydes de glycols acétyléniques de l'une ou de l'autre des deux formes :



composés qui n'avaient pas encore de représentants en Chimie.

6. Par hydrogénation directe, en présence du nickel réduit, des composés

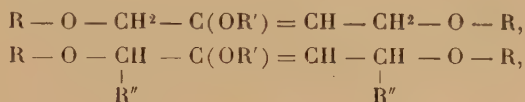


nous avons réussi à atteindre les composés saturés correspondants



éthers-oxydes du glycol tétraméthylénique. Ainsi nous avons institué une méthode relativement simple pour l'obtention de composés restés difficiles à préparer jusqu'à ce jour.

7. L'étude de l'action que les alcoolates de sodium exercent sur les éthers-oxydes des glycols acétyléniques nous a conduit à réaliser la synthèse de composés éthyléniques oxyalcoylés



que les acides étendus hydrolysent en donnant des cétones.

Vu et approuvé :

Paris, le 3 décembre 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 3 décembre 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Indice de réfraction des corps composés.

Vu et approuvé :

Paris, le 3 décembre 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 3 décembre 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

42663 Quai des Grands-Augustins, 55.
